

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



TESIS DOCTORAL

**Hidroxitiocianatos simples de níquel e hidroxitiocianatos
mixtos de níquel y cobalto**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

María Angustias Palacios Vida

DIRECTOR:

Alejandro Guerrero Laverat

Madrid, 2015



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE



5324475573



FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
BIBLIOTECA

516
PAL

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

**HIDROXITIOCIANATOS SIMPLES DE NIQUEL
E HIDROXITIOCIANATOS MIXTOS
DE NIQUEL Y COBALTO**

516516540
i36200335

TESIS DOCTORAL

POR

MARIA ANGUSTIAS PALACIOS VIDA

MADRID, 1978

Esta TESIS DOCTORAL fué presentada por D^a MARIA ANGUSTIAS PALACIOS VIDA, en la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid, para la obtención del grado de DOCTOR EN CIENCIAS QUIMICAS. Fué dirigida por el Dr. D. Alejandro Guerrero La^uverat.

Leida el 28 de Septiembre de 1.978 ante el Tribunal constituida por los Profesores:

Dr. D. Mateo Díaz Peña,	Presidente
Dr. D. Enrique Gutiérrez Ríos,	Vocal
Dr. D. Jesús Morcillo Rubio,	Vocal
Dr. D. Severino García Blanco,	Vocal
Dra.D ^a M ^a Jesús Glez. Garmendia,	Secretario

en el que actuó como Ponente el Catedrático de la misma Facultad, Dr. D. Enrique Gutiérrez Ríos, obtuvo la calificación de SOBRESALIENTE CUM LAUDE.

Mi agradecimiento a:

Prof. Dr. D. Enrique Gutierrez Ríos, Director del Instituto de Química Inorgánica "Elhuyar" del C.S.I.C. y del Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid, en cuyos Laboratorios se ha realizado la presente Memoria.

Dr. D. Alejandro Guerrero Laverat, Director de esta Tesis, cuya orientación científica y útiles enseñanzas han sido decisivas en la realización de la misma.

A todos mis amigos del Instituto de Química Inorgánica "Elhuyar" del C.S.I.C. y del C.E. N.I.M., en especial Araceli Ramirez García, Oscar García Martínez y Angel Fálder Rivero, que con su eficaz, desinteresada y continua ayuda han contribuido a que éste trabajo haya llegado a feliz término.

I N D I C E

	<u>Página</u>
I.- <u>INTRODUCCION</u>	
I.1.- Justificación del estudio.....	6
I.2.- Enfoque del trabajo.....	9
II.- <u>TIOCIANATO DE NIQUEL</u>	
II.1.- Antecedentes sobre el tiociana to de níquel.....	11
II.2.- Estudio del tiocianato de ní- quel, preparación e identifi- cación.....	13
III.- <u>HIDROXITIOCIANATOS DE NIQUEL</u>	
III.1.- Introducción.....	19
III.2.- Precipitación del hidroxitio cianato de níquel.....	21
Identificación de las mues- tras obtenidas.....	22
Identificación del precipita- do.....	34
Curvas de hidrólisis.....	45
III.3.- Estudio de las aguas madres..	51
Formación de complejos en las aguas madres.....	55

	<u>Página</u>
Cálculo del producto de solubilidad.....	74
II.4.- Cálculo de las principales funciones termodinámicas.....	79
 IV.- <u>HIDROXITIOCIANATOS MIXTOS DE NIQUEL Y COBALTO</u>	
IV.1.- Introducción.....	88
IV.2.- Precipitación de los hidroxitiocianatos mixtos de níquel y cobalto.....	93
Identificación del precipitado..	102
IV.3.- Estudio de las aguas madres.....	111
Formación de complejos.....	117
Cálculo del producto de solubilidad.....	128
IV.4.- Cálculo de las principales funciones termodinámicas.....	132
 V.- <u>COMPORTAMIENTO TERMICO</u>	
V.1.- Introducción.....	138
V.2.- Tiocianato de níquel.....	139

	<u>Página</u>
V.3.- Tiocianato de cobalto.....	144
V.4.- Hidroxitiocianato de níquel.....	148
V.5.- Hidroxitiocianato de cobalto....	156
V.6.- Hidroxitiocianatos mixtos de ní quel y cobalto.....	165
V.7.- Oxidos mixtos.....	174
VI.- <u>CONCLUSIONES</u>	184
VII.- <u>BIBLIOGRAFIA</u>	192

I. INTRODUCCION

INTRODUCCION

I-1. JUSTIFICACION DEL ESTUDIO

En el Instituto de Química Inorgánica "Elhúyar" del C.S.I.C. se están llevando a cabo, desde 1957, una serie de estudios sobre sales básicas del que forma parte este trabajo.

W. Feiknecht había iniciado, en 1930, los estudios sobre hidroxisales y posteriormente se formaron diversas escuelas sobre esta materia, entre las que podemos considerar como mas representativas la rusa, la de Mme. L. Walter Lèvy, creada en 1935, la de Lovaina, la de Rennes, y la de Zurich, dirigida por Oswald, discípulo de Feiknecht y continuador de sus trabajos. Asi mismo, en la Escuela de Madrid, dirigida por el Profesor Gutiérrez Rios comenzó a trabajar en hidroxisales el Dr. Cano Ruiz, quien formó a una serie de Investigadores que han seguido esta línea, dándose origen a una serie de publicaciones y tesis doctorales. (I-1),(I-2),(I-3),(I-4) (I-5),(I-6).

En nuestro estudio hemos seguido la técnica iniciada por el Dr. Guerrero Laverat, y que consiste en analizar simultáneamente el precipitado y las aguas madres, para que los resultados obtenidos en los primeros

puedan ser comprobados por los de las segundas.

En el amplio campo de las sales básicas, no solo interesan las hidroxisales simples, sino también las mixtas, ya que son un paso previo para la obtención de óxidos mixtos, productos éstos de gran interés comercial por su aplicación como catalizadores. Por ello en el curso de nuestros trabajos vinimos a considerar que podía ser de gran interés ampliar este estudio de las hidroxisales simples, a las mixtas y, por ello, además de trabajar sobre el hidroxitiocianato de Ni, lo hemos hecho con los hidroxitiocianatos mixtos de Ni y Co.

La elección de compuestos tiociánicos fué motivada por diversas razones, entre las que destacaremos las siguientes:

- 1ª.- Comportamiento del SCN^- como pseudohalógeno.
- 2ª.- Ausencia de un estudio completo sobre estos compuestos y concretamente los hidroxitiocianatos - simples de Ni y mixtos de Ni y Co.
- 3ª.- Comportamiento térmico relativamente estable de sus sales neutras que nos inducen a pensar que dicha estabilidad puede también encontrarse en las hidroxitiocianatos de Ni, igual que se había encontrado en el Co.

Por lo que respecta al catión elegido, el Ni, se escogió por la gran semejanza que tienen sus compuestos de Ni con los de Co, y la posibilidad de sustituciones isomórficas entre ambos elementos de transición.

Este trabajo así proyectado es una nueva contribución a los estudios sobre hidroxitiocianatos realizados por nosotros con diversos cationes de metales pesados divalentes. (I-7), (I-8), (I-9), (I-10)

1-2. ENFOQUE DEL TRABAJO

Sintetizamos $(\text{SCN})_2\text{Ni}$, compuesto que no existe en el comercio. Como quiera que la bibliografía encontrada sobre este compuesto es escasa, tuvimos que realizar un estudio de sus principales propiedades, sobre todo de las termoquímicas y de su comportamiento en solución acuosa.

Por hidrólisis del $(\text{SCN})_2\text{Ni}$, obtuvimos una sola hidroxisal a partir de diversas concentraciones de sal neutra con distintas proporciones de NaOH, aunque modificamos convenientemente la temperatura y el tiempo de envejecimiento. Estudiamos así mismo el comportamiento térmico de esta hidroxisal.

Partiendo de mezclas de soluciones de $(\text{SCN})_2\text{Ni}$ y $(\text{SCN})_2\text{Co}$, en distintas proporciones, agregando distintos porcentajes de NaOH y utilizando los mismos cambios de temperatura y envejecimiento, se obtuvieron hidroxitiocianatos mixtos de Ni y Co, que también fueron estudiados química y térmicamente.

Utilizando como precedente las generalizaciones realizadas por A. Guerrero para las hidroxisales simples, hemos ampliado el estudio a las hidroxisales mixtas. El conocimiento de las cantidades relativas de

sales neutras que son necesarias para preparar las hidroxisales mixtas, con una proporción de cationes tal que conduzca a la obtención de determinados óxidos mixtos, parece que puede ser de gran utilidad en la industria de catalizadores; en este sentido se ha orientado la última parte de esta tesis.

II. TIOCIANATO DE NIQUEL

II-1. ANTECEDENTES SOBRE EL $(\text{SCN})_2\text{Ni}$

El tiocianato de Niquel al igual que la mayoría de los tiocianatos de metales pesados, es conocido desde muy antiguo, si bien su estudio está todavía bastante incompleto. La mayoría de los datos que se encuentran en la bibliografía, aún los más recientes, se refieren en general a los compuestos que forma dicha sustancia con amoníaco, piridina, etilendiamina, etc.

En toda la bibliografía consultada, que en último término se refiere al Pascal (II-1), se describen tres estados de hidratación:

- 1 - El anhidro, de formula $\text{Ni}(\text{SCN})_2$ (II-2), que se obtiene por la acción del $(\text{SCN})_2\text{Ba}$ sobre SO_4Ni . Es un polvo amorfo de color verde amarillento.
- 2 - $2\text{Ni}(\text{SCN})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, que se forma por disolución de CO_3Ni en ácido tiociánico, aparece en forma de polvo cristalino de color marrón (II-3).
- 3 - $2\text{Ni}(\text{SCN})_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$, de existencia algo dudosa (II-4), obtenido en las mismas condiciones que el anterior.

El $(\text{SCN})_2\text{Ni}$ tiene las siguientes propiedades:

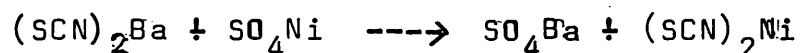
- Se descompone por el calor.
- Da soluciones estables que se comservan bien.

- Los ácidos diluidos lo descomponen formado $(\text{SCN})_2$ que, en medio acuoso, produce CNH, en medio débilmente alcalino los cianuros formados se pueden transformar en tiocianatos.
- En medio fuertemente alcalino es reductor.

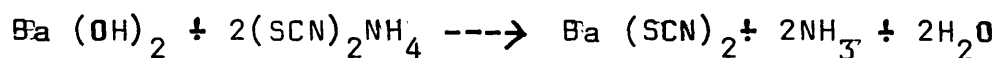
II -2. ESTUDIO DEL TIOCIANATO DE NIQUEL

a) Preparación

El $(\text{SCN})_2\text{Ni}$ es una sustancia que no existe en el comercio; por tanto, se obtuvo por reacción de doble descomposición entre el $(\text{SCN})_2\text{Ba}$ y el SO_4Ni (II-2), - según la reacción:



A su vez, el $(\text{SCN})_2\text{Ba}$ se preparó haciendo - reaccionar el $\text{Ba}(\text{OH})_2$ con $(\text{SCN})\text{NH}_4$ (II-5) según la reac
ción:



El $(\text{SCN})_2\text{Ba}$ obtenido se identificó por análi
sis químico y por Rayos X.

Los diagramas de Rayos X de las agujas trans
parentes obtenidas en todas las preparaciones, muestran una coincidencia completa con la ficha de ASTM nº A-0087 (tabla II-1).

El análisis químico ha dado así mismo valores que están de acuerdo con la fórmula del $(\text{SCN})_2\text{Ba}$.

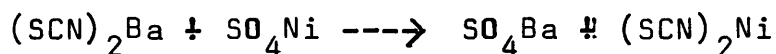
TABLA II.1

 $(\text{SCN})_2\text{Ba}$

<u>Experimental</u>		<u>Ficha 1-0087 ASTN</u>	
<u>d</u>	<u>I/I₀</u>	<u>d</u>	<u>I/I₀</u>
7,5	F	7,7	100
6,5	M	6,5	75
5,9	M	6,0	50
4,23	M	4,22	80
3,92	M	3,91	50
3,82	DD		
3,84	D	3,09	30
3,39	F	3,40	100
3,17	M	3,10	50
3,09	D	3,02	20
2,02	D	2,92	20
2,80	D	2,80	20
2,65	F	2,66	100
2,55	M	2,54	75
2,41	DD	2,41	15
2,21	F	2,22	20
2,15	D	2,15	50
		2,02	10
1,97	M	1,97	40
1,92	DD	1,92	10
1,85	DD	1,86	10
1,78	D	1,78	20
1,74	DD	1,74	10
1,70	D	1,71	15
1,65	DD	1,65	15
1,60	DD	1,59	20
1,53	DD	1,53	10
1,45	DD	1,46	10
		1,37	5
		1,33	10

Obtención del $(\text{SCN})_2\text{Ni}$

Se obtiene, como se ha dicho anteriormente, por la reacción:



El SO_4Ba se separa por filtración y la solución se concentra hasta que precipita un polvo verde amarillento que, observado al microscopio óptico, aparece como pequeños cristallitos de hábito exagonal.

b) Identificación

Todas las preparaciones de $(\text{SCN})_2\text{Ni}$ se han identificado por R - X y análisis químico.

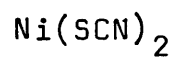
Por Rayos X se han obtenido diagramas que en todos los casos han coincidido, en líneas generales, con el de la ficha de ASTM (II-6) (tabla nº II-2).

El análisis químico se ha realizado, en todos los casos, por más de un procedimiento, con objeto de contrastar resultados.

El Ni se ha analizado por absorción atómica y por gravimetría, precipitándolo con dimetilglioxima.

El SCN^- se ha analizado por colorimetría, formando previamente un complejo con hierro, y también cada elemento por separado:

TABLA II.2

ExperimentalFicha nº 1-0983 ASTM

d I/I₀

d I/I₀

4,9238 D

4,99 3

4,4800 F

4,57 80

2,4112 D

3,40 5

2,8289 FF

2,83 100

2,5757 M

2,59 20

2,4275 M

2,45 27

2,3421 D

2,34 16

2,2521 M

2,23 33

2,1063 M

2,12 40

1,7990 M

1,81 24

1,7571 D

1,76 7

1,7113 DD

1,72 11

1,6668 D

1,68 20

- El C oxidándolo a CO_2 en un aparato Strohlein.
- El S por oxidación a $\text{SO}_4^{=}$ y posterior transformación de este en SO_4Ba .
- El N por el método Kjeldahl.

En el siguiente cuadro figuran algunos de los resultados obtenidos.

<u>% SCN</u>	<u>% Ni</u>
62,00	31,34
62,00	31,60
62,10	31,50

Todos los datos fueron concordantes y dieron lugar a la fórmula de $(\text{SCN})_2\text{Ni}$ anhidro (tabla II-2).

Determinación de la densidad

Se determinó por el método del picnómetro, usando tolueno como líquido dispersante, a una temperatura de 20°C . Se han realizado cuatro experiencias que conducen a los siguientes resultados:

<u>Experiencia</u>	<u>Dg./cm³</u>
1	2,58
2	2,60
3	2,60
4	2,60
Densidad media.....	<u>2,60</u>

III. HIDROXITIOCIANATOS DE NIQUEL

III. HIDROXITIOCIANATOS DE NIQUEL

III-1. INTRODUCCION

En la bibliografía revisada por nosotros, no se ha encontrado referencia alguna acerca de la existencia de hidroxitiocianatos de metales pesados divalentes, excepto aquellos correspondientes a nuestros trabajos, - ya citados.

Para la obtención del hidroxitiocianato de niquel, pueden seguirse diversos métodos de obtención, según el tipo de hidrólisis que se elija. Así tenemos la hidrólisis rápida, de disoluciones de sales neutras con NaOH, KOH o Na_2CO_3 ; la hidrólisis lenta, cuando se usan bases poco disociadas o el CaCO_3 , también tenemos reacción de sales neutras con óxidos o hidróxidos del mismo metal. Síntesis hidrotermal corrosión de metales, etc. (III-1).

En nuestro laboratorio hemos seguido el método más usual, consistente en la hidrólisis rápida de la sal neutra, utilizando como agente hidrolizante el NaOH.

Se ha partido de distintas concentraciones de sal neutra y se han precipitado con diferentes porcentajes de NaOH, con objeto de estudiar la posible va

riación estequiométrica que pudiera obtenerse, modificando dichas variables.

Por otro lado, los productos obtenidos se han sometido, siempre en contacto con las aguas madres, a distintos envejecimientos, con el fin de alcanzar el equilibrio y un grado cristalino adecuado.

III-2. PRECIPITACION DEL HIDROXITIOCIANATO DE Ni

De acuerdo con lo anteriormente expuesto, hemos partido de las siguientes concentraciones de la sal neutra:

0,1 - 0,2 - 0,3 - 0,4 - 0,7 - y 1,0 N,
precipitando en todos los casos con el 12,5 - 25,0 -
37,5 - 50,0 - 62,5 y 75,0 % de disolución de NaOH, de
la misma normalidad.

La precipitación se ha efectuado en atmósfera de N_2 y con agitación continua, para evitar oxidaciones y facilitar, en todo lo posible, la homogeneidad entre el precipitado y la disolución.

Los productos obtenidos se han envejecido en estufa, a 60 °C, durante 15 días, ya que unos primeros ensayos, realizados a temperatura ambiente, daban productos extremadamente coloidales y poco homogéneos.

También se han precipitado las series 0,7 y 1,0 N, en las mismas condiciones anteriormente expuestas utilizando ampollas cerradas, a 120°C durante 6 días.

Terminado el periodo de envejecimiento, se ha separado el precipitado de la disolución por centrifugación, lavando una vez con agua destilada y dos veces con alcohol etílico de 96 °, secando luego a va-

cio, sobre cal sodada.

En la tabla III-1 se muestra un esquema de todas las experiencias realizadas.

Después, se procedió a la identificación de las muestras obtenidas, por análisis químico y difracción de rayos X.

El análisis químico se realizó del mismo modo que para el $\text{Ni}(\text{SCN})_2$. Se analizaron el precipitado y las aguas madres, con objeto de disponer de ambos datos para lograr una mayor fiabilidad de los resultados.

La difracción de rayos X se hizo en un equipo Philips, modelo PW 1310/00, empleando la radiación $K\alpha$.(Cu).

IDENTIFICACION DE LAS MUESTRAS OBTENIDAS

1º) Concentración 0,1 N.

En este caso, todos los resultados condujeron a la obtención de mezclas de hidróxido de Ni y de lo - que, posteriormente y operando a otras concentraciones, se ha identificado como una hidroxisal, el hidroxitiocianato de níquel.

TABLA III-1

Experiencias realizadas para la precipitación del Hidroxitiotocianato de Ni:

Concentración	% NaOH añadida	temperatura envejecimiento	tiempo envejecimiento
0,1N	12,5 - 25,0 - 50,0 - 75,0	60°C	15 días
0,2N	12,5 - 25,0 - 50,0 - 75,0	60°C	15
0,3N	12,5 - 25,0 - 50,0 - 75,0	60°C	15
0,4N	12,5 - 25,0 - 37,5 - 50,0 - 62,5 - 75,0	60°C	15
0,7N	12,5 - 25,0 - 37,5 - 50,0 - 62,5 - 75,0	60°C	15
1 N	12,5 - 25,0 - 50,0	120°C	6
1 N	12,5 - 25,0 - 37,5 - 50,0 - 62,5 - 75,0	60°C	15
1 N	12,5 - 25,0 - 50,0	120°C	6

2ª) Concentración 0,2 N.

Para esta concentración, cuando el porcentaje de NaOH añadido en la precipitación es igual o inferior al 25 %, los diagramas de rayos X presentan unas líneas de difracción que corresponden al hidroxitiocianato de níquel, si bien el análisis químico pone de manifiesto la existencia de un ligero exceso de Ni, lo que parece indicar que, aunque en muy pequeñas proporciones, existe algo de Ni(OH)_2 . Cuando el porcentaje de NaOH es del 50%, hay mezcla de hidróxido más la sal básica.

En la tabla III-2 se muestran los resultados analíticos, obtenidos para algunos de los puntos correspondientes a esta serie.

3ª) Concentración 0,3 N.

Se observa que el intervalo de formación de la hidroxisal, como fase única, es más amplio, ya que ésta se siguen formando hasta con un porcentaje de 50% de NaOH añadido.

Los resultados analíticos muestran, sin embargo que para el punto citado (50 % de NaOH añadida), se presenta también un ligero exceso de Ni.

En la Tabla III-3 se exponen los resultados

TABLA III-2

0,2N α .100	Precipitado		$\% \text{OH}^- + \text{H}_2\text{O}$	Aguas madres		Fórmulas
	$\% \text{SCN}^-$	$\% \text{Ni}^{2+}$		gr/l SCN $^-$	gr/l Ni^{2+}	
12,5	24,0	51,0	25,0	9,9	4,5	$\text{Ni}(\text{SCN})_2 \cdot 3\text{Ni}(\text{OH})_2$
25,0	23,5	51,0	25,5	8,6	3,15	$\text{Ni}(\text{SCN})_2 \cdot 3\text{Ni}(\text{OH})_2$
50,0	19,9	50,0	34,1	6,8	1,5	mezcla
75,0	8,7	52,0	38,0	6,2	0,8	mezcla

correspondientes a los cuatro puntos seleccionados de la serie. En los demás casos, se obtienen resultados similares.

4º) Concentración 0,4 N.

Se confirma el fenómeno ya observado de que, a medida que se aumentala concentración inicial de la sal neutra, el intervalo de formación del hidroxitiocianato de níquel, es mas amplio llegando en este caso, hasta el 62,50% de NaOH añadida.

Como acabamos de decir, los resultados analíticos, también aquí confirman totalmente lo que se deduce de la difracción de rayos X y el hidroxitiocianato de níquel aparece en todos los puntos, como fase única.

La Tabla III-4 muestra los resultados de los 6 puntos de la serie.

5º) Concentración 0,7 N.

a) Envejecimiento a 60º C.

En todos los puntos, los resultados coinciden con los encontrados para la concentración 0,4 N. (Tabla III-5).

TABLA III-3

α	Precipitado			Aguas madres		Formulas
	%SCN ⁻	%Ni ²⁺	%OH ⁻ +H ₂ O	gr/l SCN ⁻	gr/l Ni ²⁺	
12,5	23,8	50,0	26,2	14,9	6,6	Ni(SCN) ₂ ·3Ni(OH) ₂
25,0	24,0	50,0	26,0	12,8	4,75	Ni(SCN) ₂ ·3Ni(OH) ₂
50,0	24,3	51,0	24,8	9,75	2,0	Ni(SCN) ₂ ·3Ni(OH) ₂
75,0	7,8	51,0	41,2	9,3	0,95	mezcla

TABLA III-4

0,4N	Precipitado			Aguas madres		Fórmulas
	%SCN ⁻	% Ni ²⁺	%OH ⁻ +H ₂ O	gr/lSCN ⁻	gr/l Ni ²⁺	
12,5	24,8	50,0	25,2	19,8	8,7	Ni(SCN) ₂ ·3Ni(OH) ₂
25,0	24,8	50,0	25,2	17,0	6,28	Ni(SCN) ₂ ·3Ni(OH) ₂
37,5	24,8	50,0	25,8	14,8	4,28	Ni(SCN) ₂ ·3Ni(OH) ₂
50,0	24,8	50,0	26,2	12,95	2,65	Ni(SCN) ₂ ·3Ni(OH) ₂
62,5	24,8	50,1	26,4	11,3	1,2	Ni(SCN) ₂ ·3Ni(OH) ₂
75,0	10,8	49,0	40,2	12,0	1,1	mezcla

TABLA III-5

0,7N α .100	Precipitado		Aguas madres		Formulas
	%SCN ⁻	%Ni ²⁺	%OH ⁻ + H ₂ O	gr/l SCN ⁻ gr/l Ni ²⁺	
12,5	24,8	50,0	25,2	34,6 15,25	Ni(SCN) ₂ · 3Ni(OH) ₂
25,0	24,8	50,0	25,2	29,8 11,0	Ni(SCN) ₂ · 3Ni(OH) ₂
37,5	24,8	50,0	25,2	25,85 7,5	Ni(SCN) ₂ · 3Ni(OH) ₂
50,0	24,8	50,0	25,2	22,6 4,6	Ni(SCN) ₂ · 3Ni(OH) ₂
62,5	24,8	50,0	25,2	19,8 2,1	Ni(SCN) ₂ · 3Ni(OH) ₂
75,0	8,9	52,0	39,1	21,6 2,2	mezcla

b) Envejecimiento a 120 °C.

Los resultados obtenidos, con esta modalidad de envejecimiento, son similares a los anteriores. Sólo se observa que, los diagramas de rayos X, presentan líneas muy nítidas. Los datos analíticos concuerdan bastante bien con las experiencias anteriores (Tabla III-6)

6º) Concentración 1 N.

a) Envejecimiento a 60°C.

Todos los resultados, tanto los de difracción de rayos X como los analíticos, siguen corroborando los datos obtenidos cuando las concentraciones son 0,4 y 0,7 N. Se puede ver que, el intervalo usual de formación es el mismo; que los resultados analíticos coinciden siempre, y se puede identificar el precipitado como la hidróxisal 3/1. (Tabla III-7).

b) Envejecimiento a 120 °C.

Los resultados son, en todo momento los mismos que en el caso anterior. (Tabla III-8).

Un hecho común a todas las precipitaciones, cualquiera que sea su concentración, consiste en que, cuando el porcentaje de NaOH empleado es ya superior al 62,5%, los diagramas de rayos X presenta, junto a las líneas de la hidroxisal, las correspondientes al Ni(OH)_2 hecho éste, que viene a confirmar el exceso de Ni detectado por análisis químico.

TABLA III-6

0,7N - 120°

$\alpha.100$	Precipitado		Aguas madres		Fórmulas
	%SCN ⁻	%Ni ²⁺	%OH+H ₂ O	gr/l SCN ⁻	gr/l Ni ²⁺
12,5	24,8	50,0	25,2	34,6	15,25
					Ni(SCN) ₂ ·3Ni(OH) ₂
25,0	24,8	50,0	25,2	20,75	10,95
					Ni(SCN) ₂ ·3Ni(OH) ₂
50,0	24,8	50,0	25,2	22,55	4,55
					Ni(SCN) ₂ +3Ni(OH) ₂

TABLA III-7

IN	Precipitado			Aguas madres		Formulas
	%SCN ⁻	%Ni ²⁺	%OH ⁻ + H ₂ O	gr/l SCN ⁻	gr/l Ni ²⁺	
12,5	24,8	50,0	25,2	49,4	21,9	Ni(SCN) ₂ ·3Ni(OH) ₂
25,0	24,8	50,0	25,2	42,6	15,7	Ni(SCN) ₂ ·3Ni(OH) ₂
37,5	24,8	50,0	25,2	36,9	10,7	Ni(SCN) ₂ ·3Ni(OH) ₂ ³²
50,0	24,8	50,0	25,2	32,2	6,7	Ni(SCN) ₂ ·3Ni(OH) ₂
62,5	24,8	50,0	25,2	28,3	3,0	Ni(SCN) ₂ ·3Ni(OH) ₂
75,0	13,2	51,0	35,8	29,4	2,3	mezcla

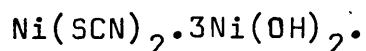
TABLA III-8

IN-1209	Precipitado			Aguas madres		Formulas
	%SCN ⁻	%Ni ²⁺	%OH ⁻ + H ₂ O	gr/l SCN ⁻	gr/l Ni ²⁺	
12,5	24,8	50,0	25,2	49,8	21,95	Ni(SCN) ₂ · 3Ni(OH) ₂
25,0	24,8	50,0	25,2	42,5	15,6	Ni(SCN) ₂ · 3Ni(OH) ₂
50,0	24,8	50,0	25,2	32,2	6,55	Ni(SCN) ₂ · 3Ni(OH) ₂

IDENTIFICACION DEL PRECIPITADO

Del estudio de todas las experiencias expuestas anteriormente, se puede deducir lo siguiente.

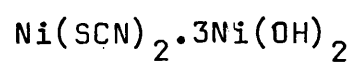
Cuando se realiza la hidrólisis rápida de disoluciones de $\text{Ni}(\text{SCN})_2$, se obtiene una única hidroxisal, de fórmula:



Dicho compuesto se forma para concentraciones variables, que van desde 0,4 a 1 N, y cuando se precipita con un porcentaje de NaOH desde el 12,5 al 62,5 %.

Los datos analíticos conducen siempre a la fórmula expuesta, a la hidroxisal 3/1. La cantidad de agua, calculada por diferencia, es un valor tan pequeño, que puede considerarse como agua de humidificación por deficiencia en el secado.

El diagrama de rayos X de este compuesto presenta muy pocas líneas, y muy nítidas (Tabla III-9) y nos ha permitido asignarle los correspondientes índices de Miller. Para ello se ha empleado el método analítico de Ito (III-2), obteniéndose una malla cúbica, refinándose sus parámetros por el método de mínimos cuadrados, programa L Sucre.

TABLA III - 9

2θ	d	I/I ₀
11,28	7,8375	100
22,66	3,9209	80
34,29	2,6128	25
46,28	1,9600	10
60,13	1,5374	5
71,08	1,3251	5

Diagrama de rayos - X del compuesto obtenido en el Laboratorio.

30

Los índices de Miller correspondientes a las reflexiones recogidas en los diagramas de R - X, los espaciados interplanares observados y calculados, así como las intensidades relativas de las líneas, se exponen en la Tabla III - 10.

También se ha calculado el número de moléculas por celdilla unidad, una vez conocidas la composición química del precipitado y su densidad; dato éste último que, previamente, habíamos calculado por el método del Picnómetro del mismo modo que ya se había indicado para la sal neutra. De esta forma hemos obtenido para esta magnitud los siguientes valores:

$$d = 2,28$$

$$d = 2,35 \qquad \bar{d} = 2,32$$

$$d = 2,32$$

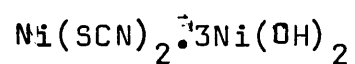
Para cálculos posteriores, tomamos un valor medio de 2,32.

Con este dato calculamos el número de moléculas por celdilla unidad:

$$n^a = \frac{Vd}{1,66 \cdot 10^{-24}, p}$$

37

TABLA III - 10



d-cálculado	d-observado	hKl	I/Io
7,839597	7,837487	100	100
3,919798	3,920654	200	80
2,613199	2,612869	221	25
1,959899	1,960027	400	10
1,537471	1,537480	431	5
1,325134	1,325113	531	5

Siendo:

d = densidad

V = volumen de la celdilla unidad

p = peso molecular del compuesto

En la Tabla III - 11 se recogen los valores - de las densidades, el número de moléculas y los datos - cristalográficos correspondientes al $\text{Ni}(\text{SCN})_2 \cdot 3\text{Ni}(\text{OH})_2$.

También, dado que, uno de los objetos del presente trabajo es el estudio de las hidroxisales mixtas de Ni y Co, vamos a hacer una breve revisión a lo que se conoce a-cerca del $\text{Co}(\text{SCN})_2 \cdot 3\text{Co}(\text{OH})_2$ (I-6).

Encontramos que no están calculados sus datos cristalográficos y, por ello, empezamos por realizar dicho cálculo.

El diagrama de R-X de esta hidroxisal aparece en la tabla III - 12.

También hemos hallado su densidad por el método del picnómetro, obteniendo tres valores:

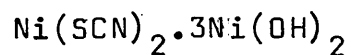
$$d = 2,24$$

$$d = 2,27$$

$$d = 2,25$$

$$\bar{d} = 2,25$$

Por lo que, para calculos posteriores, utilizaremos como valor medio 2,25.

TABLA III - 11

Sistema = cúbico

Parámetros Cristalinos: $a = 7,839596 \text{ \AA}$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

Volumen de la celdilla unidad $a^3 = 481,81591 \text{ \AA}^3$

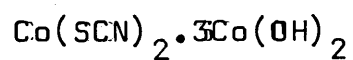
Densidad experimental = $2,32 \text{ gr/cm}^3$

Densidad Cristalográfica = $2,27 \text{ gr/cm}^3$

Peso Molecular = 452,84 gr

nº moléculas por celdilla unidad = 4

Grupo espacial a que puede pertenecer:

TABLA III - 12

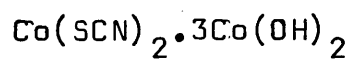
2θ	d	I/I ₀
13,0	7,9013	100
18,42	5,5844	7
26,18	3,9493	75
37,35	2,7934	25
39,70	2,6341	25
44,1	2,3826	10
68,94	1,5804	5
70,5	1,5498	5

Diagrama de rayos - X del compuesto obtenido en
el Laboratorio.

Con este dato encontramos el número de moléculas por celdilla unidad. En la Tabla III - 13 se recogen los valores de las densidades, número de moléculas y los datos cristalográficos del $\text{Co(SCN)}_2 \cdot 3\text{Co(OH)}_2$.

Los índices de Miller, para las reflexiones - recogidas en los diagramas de R-X, los espaciados interplanares observados y calculados, así como las intensidades relativas a las líneas, se exponen en la Tabla - III - 14.

A la vista de todos los resultados obtenidos, Tabla III - 15, llegamos a la conclusión de que el hidroxitiocianato de cobalto 3/1 y el hidroxitiocianato - de Ni 3/1, son isomórficos, tienen la misma estructura cristalina y, por tanto, es de suponer que sus sales dobles serán fáciles de obtener por sustitución isomórfica de Cobalto por Niquel, o ~~vica~~versa.

TABLA III - 13

Sistema = cúbico

Parámetros cristalinos : $a = 7,9019416 \text{ \AA}$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

Volumen de la celcilla: $a^3 = 493,4026 \text{ \AA}^3$

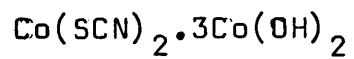
Densidad experimental = $2,25 \text{ gr/cm}^3$

Densidad cristalográfica = $2,27 \text{ gr/cm}^3$

Peso Molecular = 453,72

nº de moléculas por celdilla unidad: 4

Grupo espacial a que puede pertenecer:

TABLA III - 14

d-calculado	d-observado	hKl	I/I _o
7,901941	7,901277	100	100
5,587516	5,588445	100	7
3,950971	3,949332	200	75
2,793758	2,793413	220	25
2,633998	2,634153	300	25
2,382525	2,382560	311	10
1,580388	1,580371	430	5
1,549498	1,549783	510	5

TABLA III - 15

Compuesto	Dexp(gr/cm ⁻³)	D.cris(gr/cm ⁻³)	V(Å ³)	P _m	n ^o
Ni(SCN) ₂ ·3Ni(OH) ₂	2,32	2,27	481,82	452,84	4
Co(SCN) ₂ ·3Co(OH) ₂	2,25	2,22	493,40	453,72	4

III - 2 CURVAS DE HIDROLISIS

Con objeto de observar la evolución del pH en la hidrólisis del tiocianato de Niquel se han realizado diferentes ensayos. Se han medido los pH, una, vez alcanzados los equilibrios, en todas las concentraciones estudiadas para la formación de la hidroxisal. En la Tabla III-16 exponen las medidas de pH. Con ellos, se han obtenido las curvas de hidrólisis, que son análogas a las curvas de neutralización, para permitirnos seguir la evolución del pH en las aguas madres.

En las figuras (3 -1), (3 - 2) y (3 - 3) tenemos las curvas correspondientes a las tres series 0,4; 0,7; y 1,0 N, que se han tomado por ser más significativas; en ellas se representa el pH frente a α , siendo esta, la relación que existe entre los equivalentes de sosa añadidos y los equivalentes de sal neutra que se utilizan en cada ensayo.

En dichas curvas, puede observarse que, mientras se va formando únicamente el hidroxitiocianato de Ni, los aumentos de pH son muy pequeños, ya que la mayoría de los OH^- añadidos pasan a formar la hidroxisal. Cuando los OH^- añadidos quedan en la disolución, porque ya se ha precipitado la mayor parte del hidroxitiocia-

nato el pH experimenta un rápido aumento.

El tramo en que la curva cambia de pendiente, se corresponde con la precipitación simultánea de la - hidroxisal y el hidróxido cuando el pH empieza de nuevo a estabilizarse, será cuando aparezca únidamente como precipitado el hidróxido.

TABLA III - 16

pH medidos en las soluciones

	0,4N	0,7N	1N
0	6,65	6,40	6,45
12,5	6,68	6,68	6,50
25,0	6,90	6,75	6,60
37,5	6,94	6,85	6,70
50,0	6,98	7,0	6,91
62,5	7,10	7,20	7,0
75,0	7,65	7,40	7,20
87,5	9,80	9,50	9,45

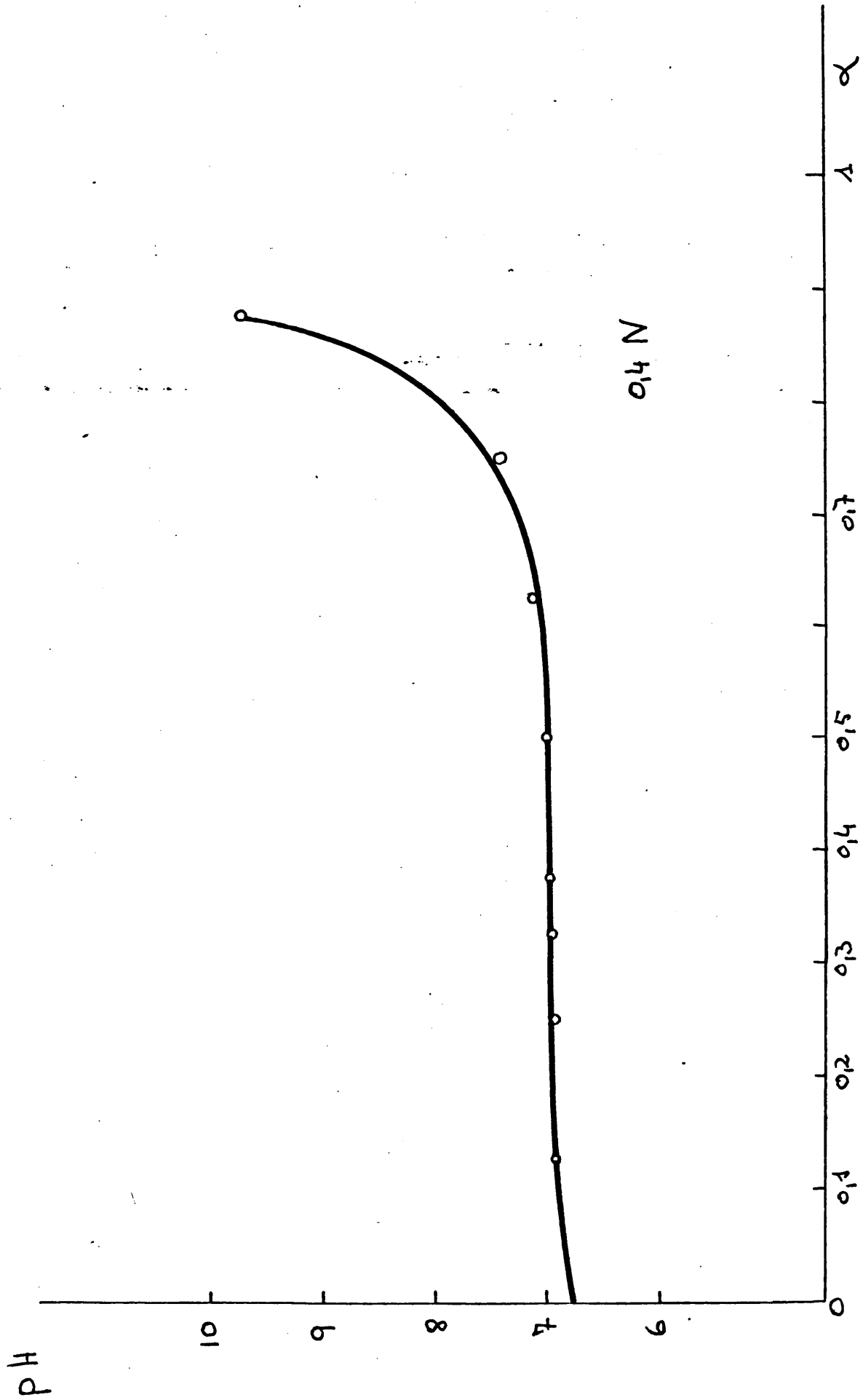


Fig. 3-1

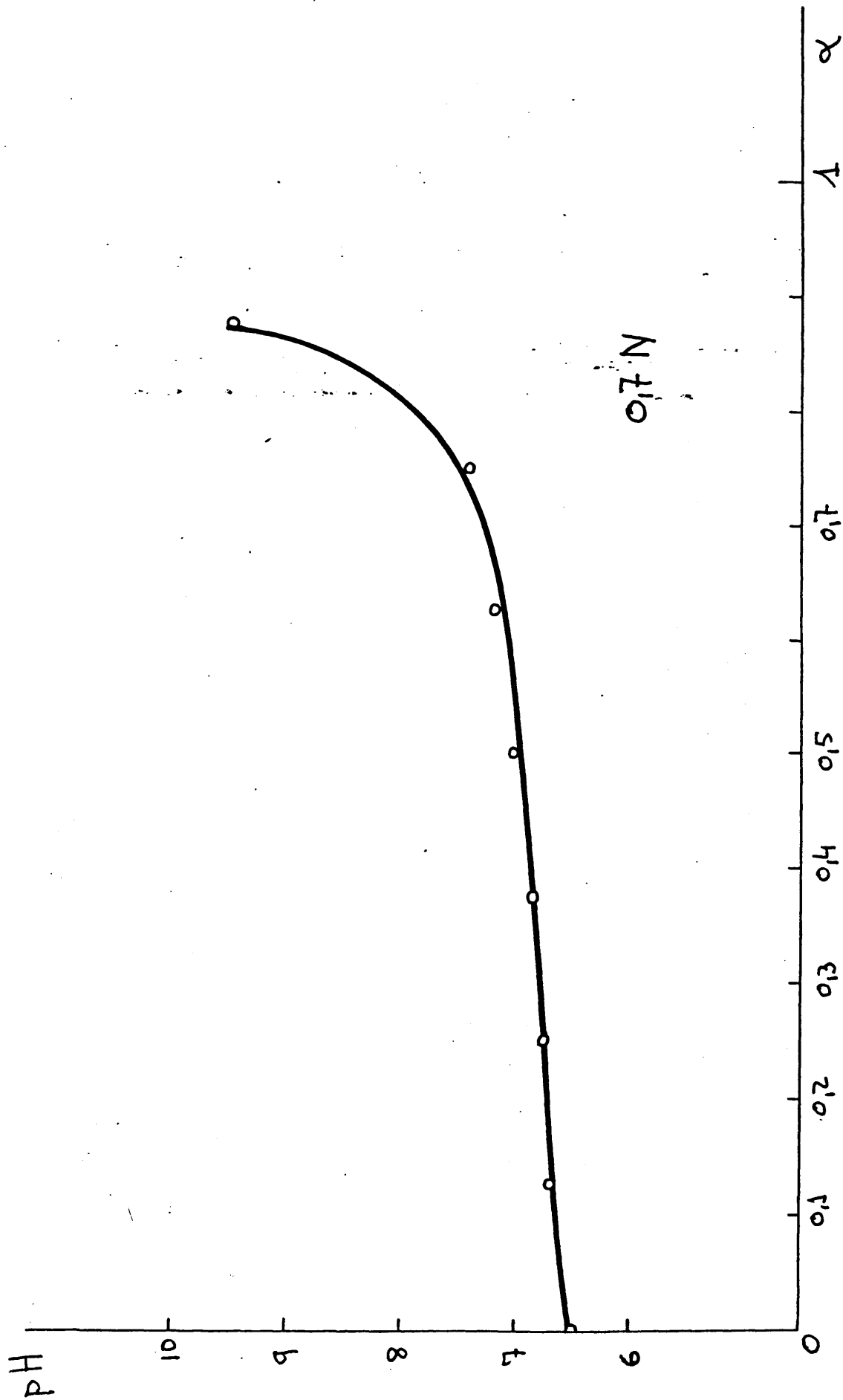


Fig. 3-2

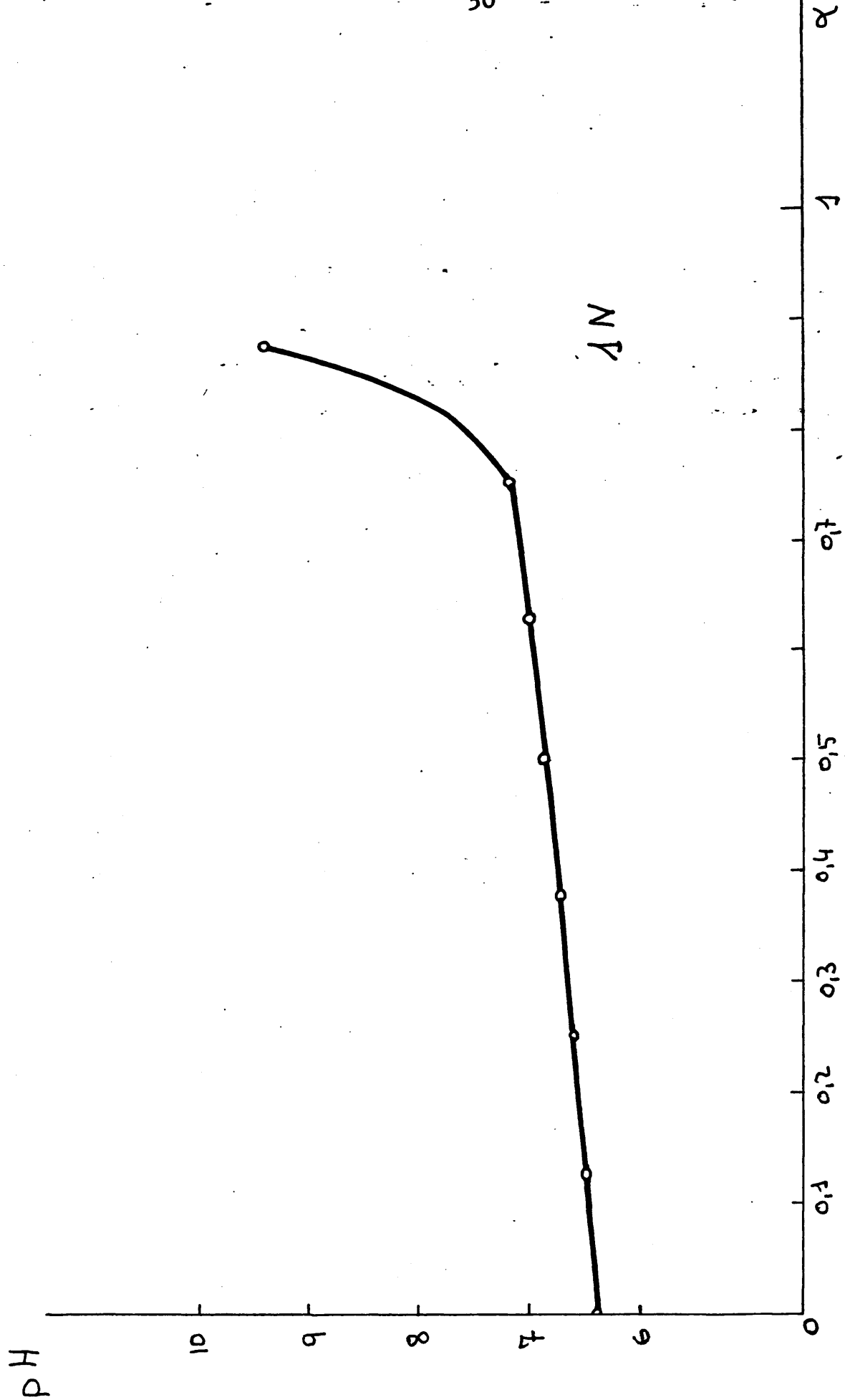
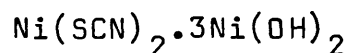


Fig. 3-3

III - 3. ESTUDIO DE LAS AGUAS MADRES

A. Guerrero Laverat ha deducido una serie de ecuaciones generales, que relacionan las concentraciones de los iones presentes en las aguas madres, con la composición del precipitado obtenido, tras haberse alcanzado el equilibrio después de la hidrólisis. Así mismo, ha deducido la expresión matemática del intervalo en que se verifica exclusivamente la precipitación de una hidroxisal dada (I-6).

Aplicaremos, en nuestro caso, las fórmulas - que corresponden al método de disoluciones equinormales y, dentro de ellas, las que se refieren a la precipitación exclusiva de una hidroxisal, el hidroxitiocianato de Ni 3/1:



Si formulamos la hidroxisal de forma general



donde: M es el catión; A el anión; p, q y r, son los subíndices. Dichas ecuaciones son:

a) Para el catión

$$C_M = \frac{(1 - Z_M \frac{b}{r} \alpha) n_0}{Z_M (1 + \alpha)}$$

en donde

C_M = concentración del catión (en iones gramo/litro)

Z_M = valencia del catión;

α = tanto por uno de precipitación

N_0 = concentración de la disolución inicial (Normalidad)

b) Para el anión

$$C_A = \frac{(1 - Z_A \frac{g}{r} - \alpha) n_0}{Z_A (1 + \alpha)}$$

en donde

C_A = concentración del anión en iones gramo/litro

Z_A = valencia del anión.

En la Tabla III -17 se comparan los resultados calculados, mediante estas ecuaciones, con los correspondientes valores experimentales, obtenidos por análisis químico de las aguas madres, que se exponen en las Tablas III-2 a III-8.

Como puede observarse, la coincidencia es bastante buena, especialmente para las concentraciones que van desde 0,4 a 1N.

En las concentraciones 0,2 y 0,3 N se ha encontrado que para un grado α de precipitación superior al 50% la aproximación no es buena ya que, como se ha

dicho anteriormente, aparece un exceso de níquel en los precipitados.

La anterior concordancia de valores, nos indica que el análisis químico de las aguas madres puede - permitirnos ~~averiguar~~ averiguar qué fórmula tiene el precipitado y, recíprocamente, el conocimiento completo de este nos sirve para predecir las concentraciones de las aguas madres.

De este modo se ha procedido en el presente estudio, y hemos comprobado, por este doble camino, que la hidroxisal obtenida es siempre el hidroxitiocianato $\frac{3}{1}$ de Ni.

TABLA III -17

$C_{(SCN)_2}^{Ni}$	$\alpha.100$	C_{xcal}	C_{xexp}	$C_{M.cal}$	C_{Mexp}
0,2N	12,5	0,1703	0,1702	0,0740	0,0765
	25,0	0,1466	0,1479	0,0533	0,0535
	50,0	0,1111	0,1169	0,0222	0,0255
0,3N	12,5	0,2555	0,2562	0,1111	0,1122
	25,0	0,2199	0,2201	0,0799	0,0807
	50,0	0,1666	0,1677	0,0333	0,0347
0,4N	12,5	0,3407	0,3405	0,1481	0,1479
	25,0	0,2933	0,2924	0,1066	0,1067
	37,5	0,2545	0,2551	0,0727	0,0729
	50,0	0,2222	0,2225	0,0444	0,0450
	62,5	0,1948	0,1948	0,0205	0,0204
0,7N	12,5	0,5963	0,5951	0,2592	0,2592
	25,0	0,5133	0,5125	0,1866	0,1872
	37,5	0,4454	0,4457	0,1273	0,1277
	50,0	0,3889	0,3887	0,0777	0,0783
	62,5	0,3409	0,3413	0,0359	0,0361
1,N	12,5	0,8519	0,8496	0,3704	0,3723
	25,0	0,7333	0,7327	0,2666	0,2669
	37,5	0,6363	0,6362	0,1818	0,1822
	50,0	0,5556	0,5538	0,1111	0,1139
	62,5	0,4871	0,4879	0,0513	0,0511

FORMACION DE COMPLEJOS EN LAS AGUAS MADRES

Puesto que en las disoluciones de $(\text{SCN})_2\text{Ni}$ se forman complejos, las concentraciones reales del anión y catión no coinciden con las analíticas. Es preciso, por tanto, para el estudio de las hidroxisales, que se forman por hidrólisis de disoluciones de $(\text{SCN})_2\text{Ni}$, conocer las concentraciones reales.

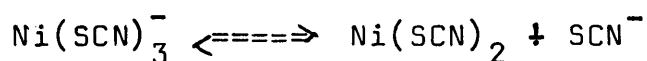
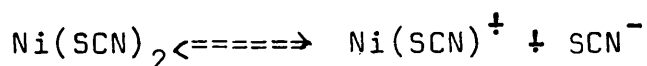
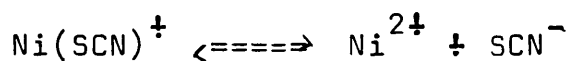
El cálculo se realiza a partir de las concentraciones analíticas y de las constantes de equilibrio de los procesos de formación de los complejos, que se producen en la disolución de la sal en estudio.

Consideramos 2 casos de formación de complejos:

- a) complejos anión-catión
- b) complejos catión-OH

a) Complejos anión-catión

Para el $(\text{SCN})_2\text{Ni}$, la bibliografía (II-7) nos proporciona tres constantes parciales de equilibrio en disolución acuosa dichas constantes son: $K_1 = 15,3$; - $K_2 = 2,88$; $K_3 = 1,48$ que se corresponden con los tres complejos que puede formar esta sal en disolución.



Las concentraciones de equilibrio de estos complejos

son:

$$[\text{Ni}(\text{SCN})^+] = K_1 [\text{Ni}^{2+}] [\text{SCN}^-] \quad (\text{I})$$

$$[\text{Ni}(\text{SCN})_2] = K_2 [\text{Ni}(\text{SCN})^+] [\text{SCN}^-] \quad (\text{II})$$

$$[\text{Ni}(\text{SCN})_3^-] = K_3 [\text{Ni}(\text{SCN})_2] [\text{SCN}^-] \quad (\text{III})$$

Multiplicando (I) por (II) obtendremos

$$[\text{Ni}(\text{SCN})_2] = \beta_2 [\text{SCN}^-]^2 [\text{Ni}^{2+}] \quad (\text{IV})$$

y multiplicando (IV) por (III) se deduce

$$[\text{Ni}(\text{SCN})_3^-] = \beta_3 [\text{SCN}^-]^3 [\text{Ni}^{2+}] \quad (\text{V})$$

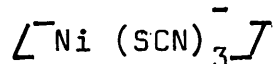
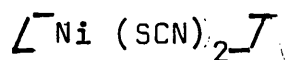
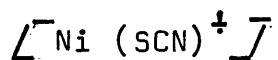
Hemos llamado $\beta_1, \beta_2, \beta_3$ a las constantes globales (productos de las parciales) se tiene entonces que:

$$\beta_1 = K_1 = 15,13$$

$$\beta_2 = K_1 K_2 = 43,65$$

$$\beta_3 = K_1 K_2 K_3 = 64,50$$

La concentración real del SCN^- se deduce entonces teniendo presente todas las especies químicas que pueden existir en la disolución:



Resulta evidente que:

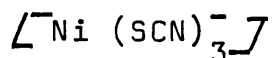
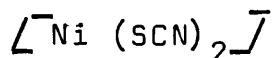
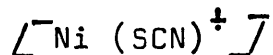
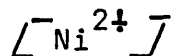
$$C_{SCN^-} = [SCN^-] + [Ni(SCN)^+] + 2[Ni(SCN)_2] + 3[Ni(SCN)_3^-]$$

Llamamos C_A a la concentración analítica del anión SCN^- , "X" a la concentración real del mismo e "y" a la concentración real de Ni^{2+} . Empleados éstos símbolos y dando entrada a las constantes globales, la ecuación anterior toma la forma:

$$C_A = x + \beta_1 xy + 2\beta_2 x^2 y + 3\beta_3 x^3 y$$

$$C_A = x + y (\beta_1 x + 2\beta_2 x^2 + 3\beta_3 x^3) \quad (VI)$$

Análogamente para el catión, la concentración real, será la suma de todas las concentraciones parciales de las especies que contienen Ni .



Si llamamos a la concentración analítica de Ni y C_M tendremos:

$$C_M = [Ni^{2+}] + [Ni(SCN)^+] + [Ni(SCN)_2] + [Ni(SCN)_3^-]$$

y sustituyendo las concentraciones reales de anión y catión por x e y, queda:

$$C_M = y + \beta_1 yx + \beta_2 yx^2 + \beta_3 yx^3$$

$$C_M = y (1 + \beta_1 x + \beta_2 x^2 + \beta_3 x^3) \quad (VII)$$

Resolviendo el sistema formado por la ecuación (VI) y (VII) obtenemos:

$$C_A + (\beta_1 (C_A - C_M) - 1)x + (\beta_2 (C_A - 2C_M) - \beta_1)x^2 + (\beta_3 (C_A - 3C_M) - \beta_2)x^3 - \beta_3 x^4 = 0 \quad (VIII)$$

Sustituyendo en la ecuación anterior los valores numéricos de las constantes globales y los correspondientes a las concentraciones analíticas de anión y catión, en cada caso, obtenemos pares de valores de x e y, es decir las concentraciones reales de anión y catión respectivamente.

La resolución de la ecuación VIII, nos ha permitido conocer las concentraciones reales de todas las disoluciones estudiadas por nosotros. En la Tabla III-18 se dan los resultados de las más significativas.

A partir de estos valores, y mediante las constantes correspondientes, se pueden calcular las con

TABLA III-18

C	$\alpha \cdot 100$	C_A	C_M	x	y
0,4N	12,5	0,3407	0,1481	0,1669	0,0295
	25,0	0,2903	0,1066	0,1680	0,0204
	37,5	0,2545	0,0727	0,1687	0,1425
	50,0	0,2222	0,0444	0,1692	0,0087
	62,5	0,1948	0,0205	0,1698	0,0039
0,7N	12,5	0,5963	0,2592	0,2349	0,0334
	25,0	0,5133	0,1866	0,2457	0,0224
	37,5	0,4454	0,1273	0,2579	0,0143
	50,0	0,3889	0,0777	0,2712	0,0081
	62,5	0,3410	0,0359	0,2846	0,0035
1 N	12,5	0,8519	0,3704	0,2835	0,0369
	25,0	0,7333	0,2666	0,3877	0,0228
	37,5	0,6363	0,1818	0,3344	0,0136
	50,0	0,5556	0,1111	0,3637	0,0072
	62,5	0,4871	0,0513	0,3946	0,0029

centraciones reales de las especies químicas existentes en la disolución de $\text{Ni}(\text{SCN})_2$.

A si se puede saber cual es la especie iónica predominante en la disolución: con este fin si llamamos ρ_0 a la relación existente entre la concentración real de Ni y la concentración analítica de dicho catión, en disolución tendremos:

$$\rho_0 = \frac{[\text{Ni}^{2+}]}{C_{\text{Ni}^{2+}}} = \frac{1}{1 + \beta_1[\text{SCN}] + \beta_2[\text{SCN}]^2 + \beta_3[\text{SCN}]^3}$$

Relación que se deduce de la ecuación VII. Es evidente que $\rho_0 < 1$ ya que en el caso del $(\text{SCN})_2\text{Ni}$, el níquel no está solo como $[\text{Ni}^{2+}]$, sino también como parte de los tres complejos que esta sal puede formar en disolución.

Así mismo hay que tener en cuenta las relaciones existentes entre las concentraciones reales de cada complejo, y la concentración analítica del níquel.

Para el primer complejo tendremos:

$$\rho_1 = \frac{[\text{Ni}(\text{SCN})^+]}{C_{\text{Ni}^{2+}}} = \rho_0 \beta_1 [\text{SCN}]$$

para el segundo

$$\rho_2 = \frac{[\text{Ni(SCN)}_2]}{c_{\text{Ni}^{2+}}} = \rho_0 \beta_2 [\text{SCN}^-]^2$$

y para el tercero

$$\rho_3 = \frac{[\text{Ni(SCN)}_3]}{c_{\text{Ni}^{2+}}} = \rho_0 \beta_3 [\text{SCN}^-]^3$$

Representando gráficamente ρ_0, ρ_1, ρ_2 , y ρ_3 , (cuyos valores vienen dados en la Tabla III-19 en función del P_{SCN^-} , se obtienen las curvas de la figura 3-4.

Estas representaciones gráficas son de gran utilidad ya que: Si tenemos una disolución de tiocianato de níquel de una concentración determinada, se puede conocer la distribución de cada una de las especies químicas complejas en función de la concentración del tiocianato que existe en un momento determinado en la disolución.

Para ello, una vez averiguado los valores de ρ_0, ρ_1, ρ_2 , y ρ_3 , en las gráficas se calculan las concentraciones de las distintas especies complejas.

En las Tablas III-20 y III-21 se dan los valores de las concentraciones de cada una de estas especies químicas posibles para disoluciones de tiocianato de -

Ni $C_{Ni^{2+}} = 0,045$ iones g/l y $C_{Ni^{2+}} = 0,5$ iones g/l -
respectivamente, en función de P_{SCN^-} . La correspondiente
representación gráfica aparece en las figuras 3-5 y
3-6.

TABLA III - 19

P(OH)	$[OH^-]$	$[OH^-]^2$	$[OH^-]^3$	ρ_0	ρ_1	ρ_2	ρ_3
-1,5	31,6	10^3	$3,17 \cdot 10^{-4}$	$4,7 \cdot 10^{-7}$	$2,25 \cdot 10^{-4}$	$20,5 \cdot 10^{-3}$	$9,6 \cdot 10^{-1}$
-1	10	10^2	10^3	$14,0 \cdot 10^{-6}$	$2,12 \cdot 10^{-3}$	$6,11 \cdot 10^{-2}$	$9,03 \cdot 10^{-1}$
-0,5	3,16	10	31,6	$3,8 \cdot 10^{-2}$	$1,82 \cdot 10^{-2}$	$16,6 \cdot 10^{-2}$	$7,75 \cdot 10^{-1}$
0	1	1	1	$8,04 \cdot 10^{-3}$	$1,22 \cdot 10^{-1}$	$35,09 \cdot 10^{-2}$	$5,19 \cdot 10^{-1}$
0,5	0,316	10^{-1}	0,0316	$8,21 \cdot 10^{-2}$	$39,25 \cdot 10^{-2}$	$3,59 \cdot 10^{-1}$	$16,73 \cdot 10^{-2}$
1	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	$33,17 \cdot 10^{-2}$	$50,18 \cdot 10^{-2}$	$14,48 \cdot 10^{-2}$	$2,14 \cdot 10^{-2}$
2	10^{-2}	10^{-4}	10^{-6}	$86,52 \cdot 10^{-2}$	$13,09 \cdot 10^{-2}$	$3,78 \cdot 10^{-3}$	$55,80 \cdot 10^{-6}$
3	10^{-3}	10^{-6}	10^{-9}	$98,52 \cdot 10^{-2}$	$1,49 \cdot 10^{-2}$	$0,43 \cdot 10^{-4}$	$63,54 \cdot 10^{-9}$
4	10^{-4}	10^{-8}	10^{-12}	$99,85 \cdot 10^{-2}$	$1,513 \cdot 10^{-3}$	$0,43 \cdot 10^{-6}$	
5	10^{-5}	10^{-16}	10^{-15}	$99,98 \cdot 10^{-2}$	$1,513 \cdot 10^{-4}$		
6	10^{-6}	10^{-12}	10^{-18}	1	$1,513 \cdot 10^{-5}$		

Grado de distribución para las distintas especies químicas en las distribuciones de
(SCN)₂ Ni

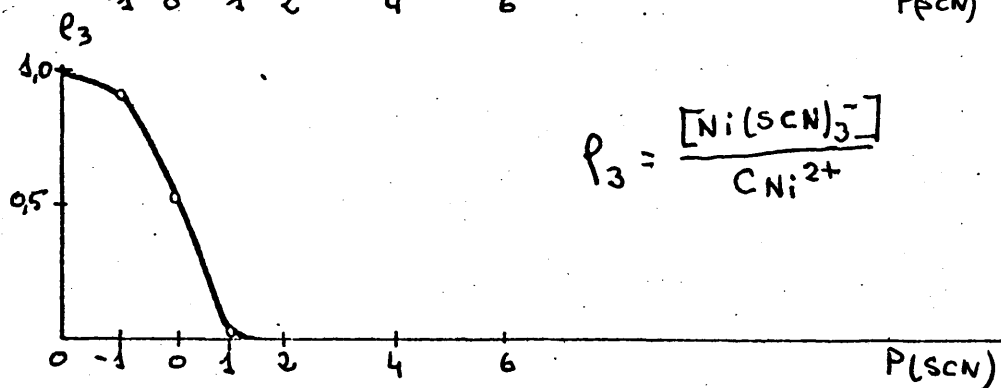
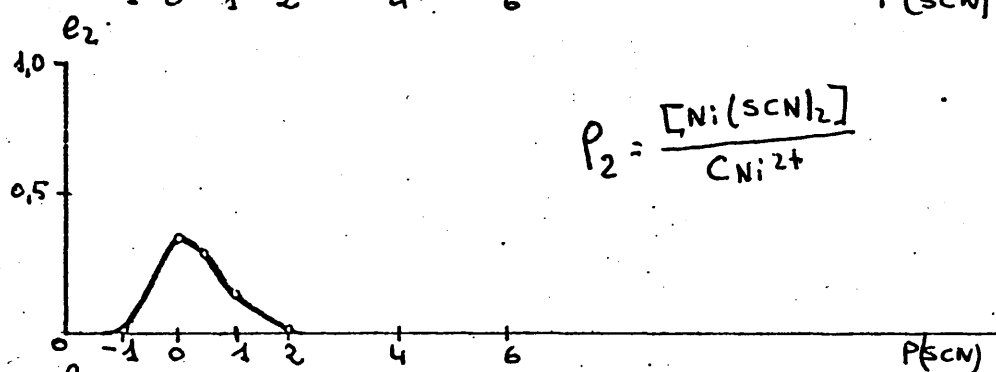
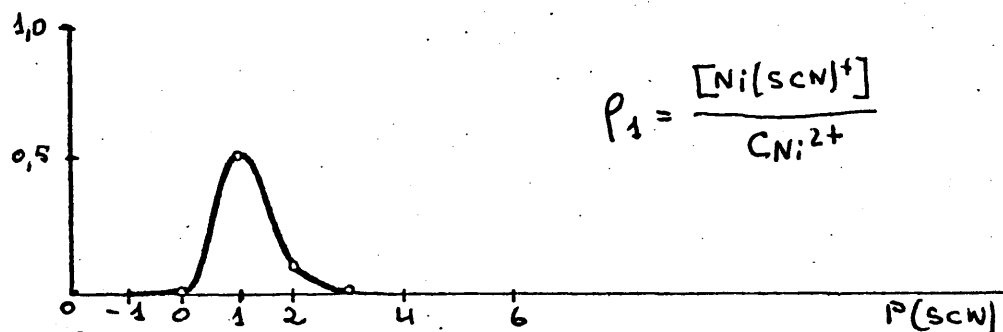
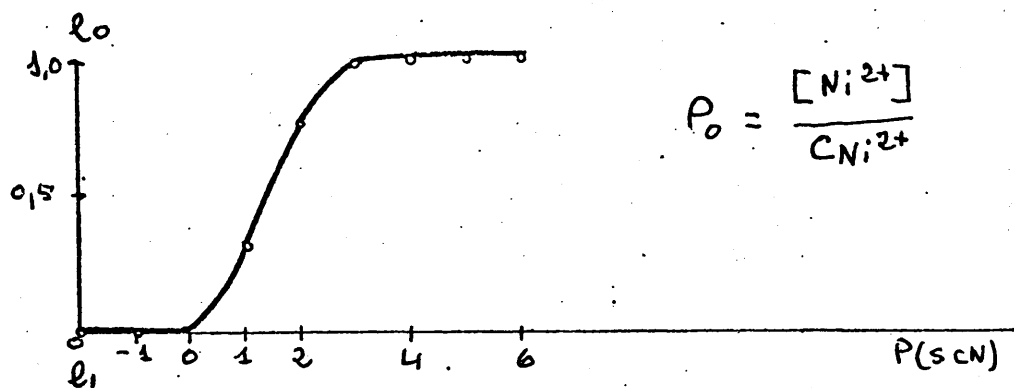


Fig. 3-4

TABLA III-20

$C_{Ni^{2+}} = 0,045 \text{ g/l}$

P_{SCN^-}	$[Ni^{2+}]$	$lg[Ni^{2+}]$	$[Ni(SCN)^+]$	$lg[Ni(SCN)^+]$	$[Ni(SCN)_2]$	$lg[Ni(SCN)_2]$	$[Ni(SCN)_3]$	$lg[Ni(SCN)_3]$
-1,5	$0,2115 \cdot 10^{-7}$	-7,67	$10,12 \cdot 10^{-6}$	-5,02	$0,92 \cdot 10^{-3}$	-3,03	$0,43 \cdot 10^{-1}$	-1,37
-1	$0,63 \cdot 10^{-6}$	-6,20	$9,59 \cdot 10^{-5}$	-4,02	$2,75 \cdot 10^{-3}$	-2,56	$4,06 \cdot 10^{-2}$	-1,36
-0,5	$0,171 \cdot 10^{-4}$	-4,77	$8,19 \cdot 10^{-4}$	-3,08	$0,74 \cdot 10^{-2}$	-2,12	$0,348 \cdot 10^{-1}$	-1,46
0	$0,36 \cdot 10^{-3}$	-3,47	$5,89 \cdot 10^3$	-2,26	$15,79 \cdot 10^{-3}$	-1,80	$2,34 \cdot 10^{-2}$	-1,63
0,5	$0,369 \cdot 10^{-3}$	-2,43	$1,76 \cdot 10^{-2}$	-1,75	0,465	-0,93	$0,752 \cdot 10^{-2}$	-2,12
1	$1,49 \cdot 10^{-2}$	-1,83	$2,26 \cdot 10^{-2}$	-1,65	$6,52 \cdot 10^{-3}$	-1,80	$0,63 \cdot 10^{-4}$	-3,02
2	$3,89 \cdot 10^{-2}$	-1,41	$5,89 \cdot 10^{-3}$	-2,23				
	$4,43 \cdot 10^{-2}$	-1,35	$0,67 \cdot 10^{-3}$	-3,17	$17,0 \cdot 10^{-5}$	-3,78	$2,51 \cdot 10^{-6}$	-5,66
4	$4,49 \cdot 10^{-2}$	-1,37	$0,68 \cdot 10^{-4}$	-4,17	$19,3 \cdot 10^{-7}$	-5,71	$2,86 \cdot 10^{-9}$	-8,54
5	$4,5 \cdot 10^{-2}$	-1,37	$0,68 \cdot 10^{-6}$	-6,17	$19,35 \cdot 10^{-9}$	-7,71		

TABLA III-21

$C_{Ni^{2+}} = 0,5 \text{ kg/l}$

P_{SCN}	$[Ni^{2+}]$	$1e[Ni^{2+}]$	$[Ni(SCN)^+]$	$1e[Ni(SCN)^+]$	$[Ni(SCN)_2]$	$1e[Ni(SCN)_2]$	$[Ni(SCN)_3]$	$1e[Ni(SCN)_3]$
-1,5	$2,35 \cdot 10^{-7}$	-6,63	$1,125 \cdot 10^{-4}$	-3,82	$10,25 \cdot 10^{-3}$	-1,99	$4,8 \cdot 10^{-1}$	-0,32
-1	$7,0 \cdot 10^{-6}$	-5,15	$1,06 \cdot 10^{-3}$	-2,98	$3,05 \cdot 10^{-2}$	-1,52	$45,15 \cdot 10^{-2}$	-0,37
-0,5	$1,9 \cdot 10^{-4}$	-3,72	$0,91 \cdot 10^{-2}$	-2,041	$8,29 \cdot 10^{-2}$	-1,08	$3,87 \cdot 10^{-1}$	-0,41
0	$4,02 \cdot 10^{-3}$	-2,4	$6,1 \cdot 10^{-2}$	-1,22	$17,54 \cdot 10^{-2}$	-0,76	$25,95 \cdot 10^{-2}$	-0,59
0,5	$4,10 \cdot 10^{-2}$	-1,39	$19,62 \cdot 10^{-3}$	-0,71	1,29	-0,75	$8,36 \cdot 10^{-2}$	-1,08
1	0,1658	-0,78	$25,09 \cdot 10^{-2}$	-0,60	$7,24 \cdot 10^{-2}$	-1,14	$1,07 \cdot 10^{-2}$	-1,97
2	0,4326	-0,37	$65,4 \cdot 10^3$	-1,2	$1,89 \cdot 10^{-3}$	-2,72	$27,9 \cdot 10^{-6}$	-4,55
3	0,4926	-0,31	$7,45 \cdot 10^{-3}$	-2,13	$2,15 \cdot 10^{-5}$	-4,67	$31,75 \cdot 10^{-9}$	-7,50
4	0,4995	-0,31	$75,65 \cdot 10^{-5}$	-3,32	$21,5 \cdot 10^{-8}$	-8,67		
5	0,5	-0,31	$75,65 \cdot 10^{-6}$	-4,12				

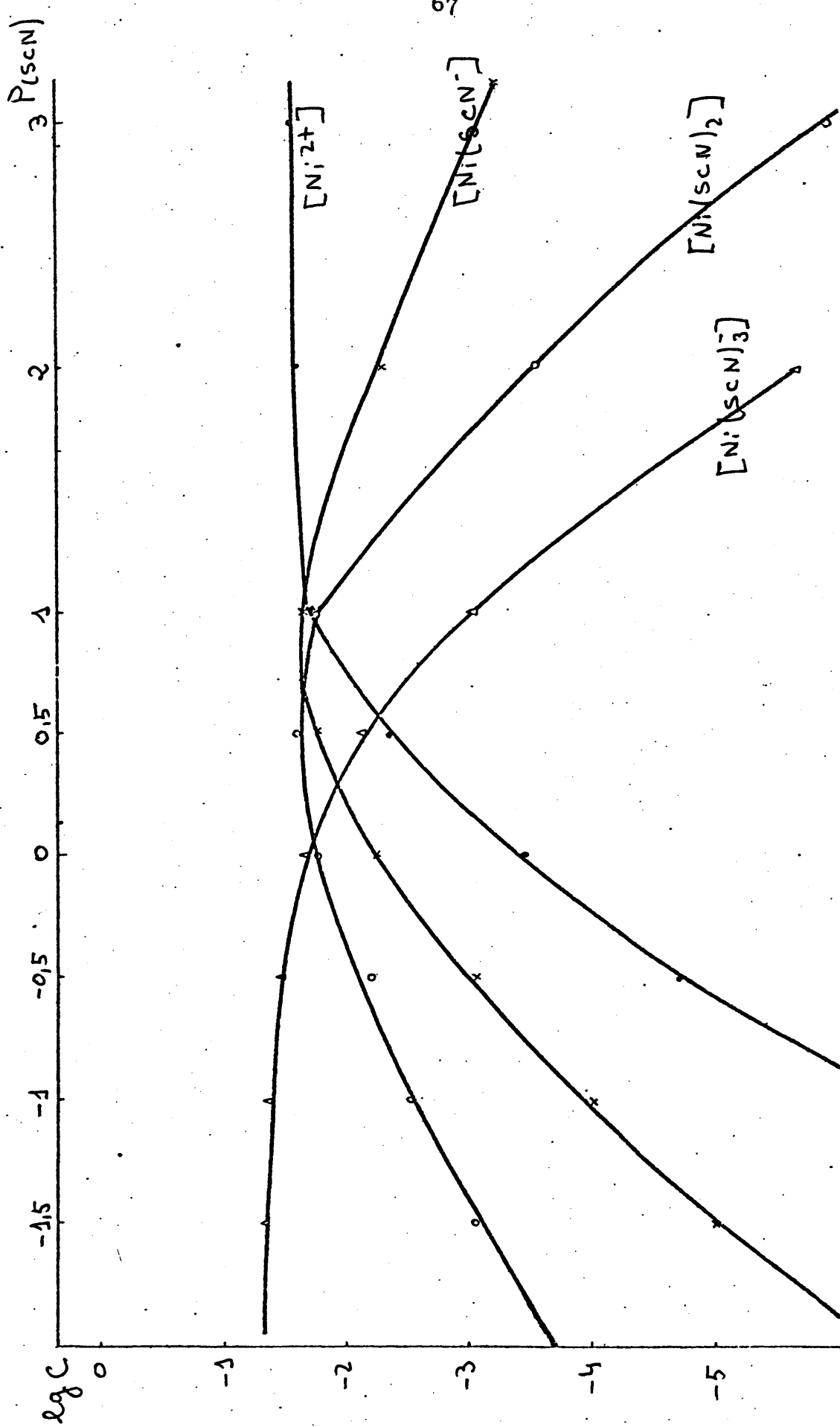


Fig. 3-5

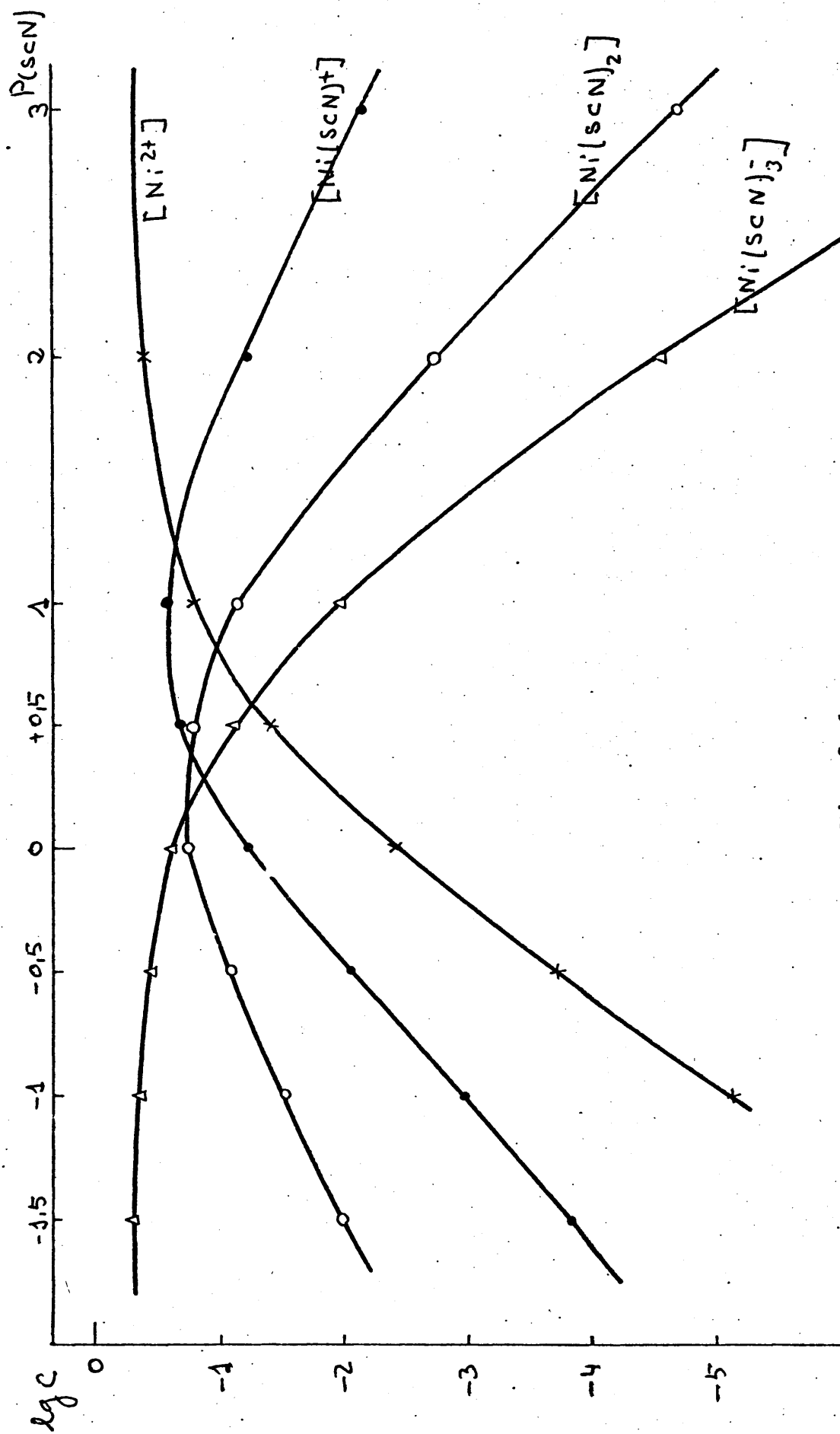


Fig. 3-6

COMPLEJOS CATION - OH

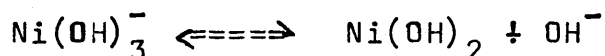
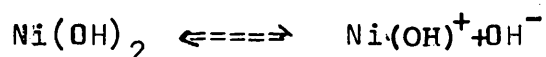
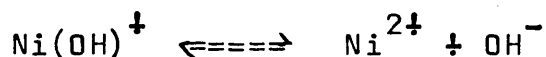
Existen tres complejos $\text{Ni}(\text{OH}^-)$, $\text{Ni}(\text{OH}_2^-)$, $\text{Ni}(\text{OH}_3^{--})$ cuyas constantes parciales de formación nos da la bibliografía y son: (II-7).

$$K'_1 = 10^{3,5}$$

$$K'_2 = 10^{5,5}$$

$$K'_3 = 10^3$$

que se corresponden con los tres equilibrios químicos



valiendo las correspondientes constantes globales.

$$\beta'_1 = K'_1 = 10^{3,5}$$

$$\beta'_2 = K'_1 K'_2 = 10^9$$

$$\beta'_3 = K'_1 K'_2 K'_3 = 10^{12}$$

Aplicando análogo razonamiento que el anteriormente seguido para la formación de los complejos anión cation, se llega a la expresión

$$C_{\text{Ni}^{2+}} = [\text{Ni}^{2+}] + [\text{Ni}(\text{OH})^+] + [\text{Ni}(\text{OH})_2] + [\text{Ni}(\text{OH})_3^-]$$

o bien

$$C_{\text{Ni}^{2+}} = [\text{Ni}^{2+}] (1 + \beta'_1 [\text{OH}^-] + \beta'_2 [\text{OH}^-]^2 + \beta'_3 [\text{OH}^-]^3)$$

Interesa conocer, en todo instante cual es la especie iónica predominante en las aguas madres, por ello si llamamos ρ'_0 a la relación existente entre la concentración real de Ni y la concentración analítica - de dicho catión en disolución, se tendrá

$$\rho'_0 = \frac{[Ni^{2+}]}{C_{Ni^{2+}}} = \frac{1}{1 + \beta'_1 [OH^-] + \beta'_2 [OH^-]^2 + \beta'_3 [OH^-]^3}$$

que nos da la concentración libre de Ni^{2+} en disolución en función de las constantes y del pH.

Análogamente el primer complejo nos proporciona:

$$\rho'_1 = \frac{[Ni(OH)^+]}{C_{Ni^{2+}}} = \rho'_0 \beta'_1 [OH^-]$$

para el 2º complejo será

$$\rho'_2 = \frac{[Ni(OH)_2]}{C_{Ni^{2+}}} = \rho'_0 \beta'_2 [OH^-]^2$$

y evidentemente para el tercero nos queda:

$$\rho'_3 = \frac{[Ni(OH)_3^-]}{C_{Ni^{2+}}} = \rho'_0 \beta'_3 [OH^-]^3$$

En la figura (3-7)) tenemos las representaciones gráficas de ρ'_0 , ρ'_1 , ρ'_2 y ρ'_3 en función del pOH. Los valores correspondientes se reflejan, una vez deducidos en la Tabla (III-22)).

En el supuesto de que coexistan ambas formaciones de complejos, las ecuaciones correspondientes, habran de tener en cuenta esta coexistencia.

TABLA III-22

P(OH)	$[OH^-]$	$[OH^-]^2$	$[OH^-]^3$	p'_0	p'_1	p'_2	p'_3
0	1	1	1	10^{-12}	10^{-12}	10^{-3}	10^{-3}
1	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	$9,9 \cdot 10^{-10}$	$0,31 \cdot 10^{-16}$	$0,99 \cdot 10^{-4}$	0,99
2	10^{-2}	10^{-4}	10^{-6}	$9,09 \cdot 10^{-7}$	$0,29 \cdot 10^{-14}$	$0,909 \cdot 10^{-2}$	0,909
3	10^{-3}	10^{-6}	10^{-9}	$0,5 \cdot 10^{-3}$	$0,16 \cdot 10^{-7}$	0,5	0,5
4	10^{-4}	10^{-8}	10^{-12}	$8,84 \cdot 10^{-7}$	$0,28 \cdot 10^{-7}$	0,88	0,088
5	10^{-5}	10^{-10}	10^{-15}	0,96	$0,30 \cdot 10^{-9}$	0,096	$0,96 \cdot 10^{-3}$
6	10^{-6}	10^{-12}	10^{-18}	0,99	$0,31 \cdot 10^{-10}$	$0,99 \cdot 10^{-3}$	$0,99 \cdot 10^{-6}$
7	10^{-7}	10^{-14}	10^{-21}	1	$0,31 \cdot 10^{-11}$	10^{-5}	10^{-9}
8	10^{-8}	10^{-16}	10^{-24}	1		10^{-7}	10^{-12}

Grados de distribución para los complejos del Ni en función de los OH^- del medio

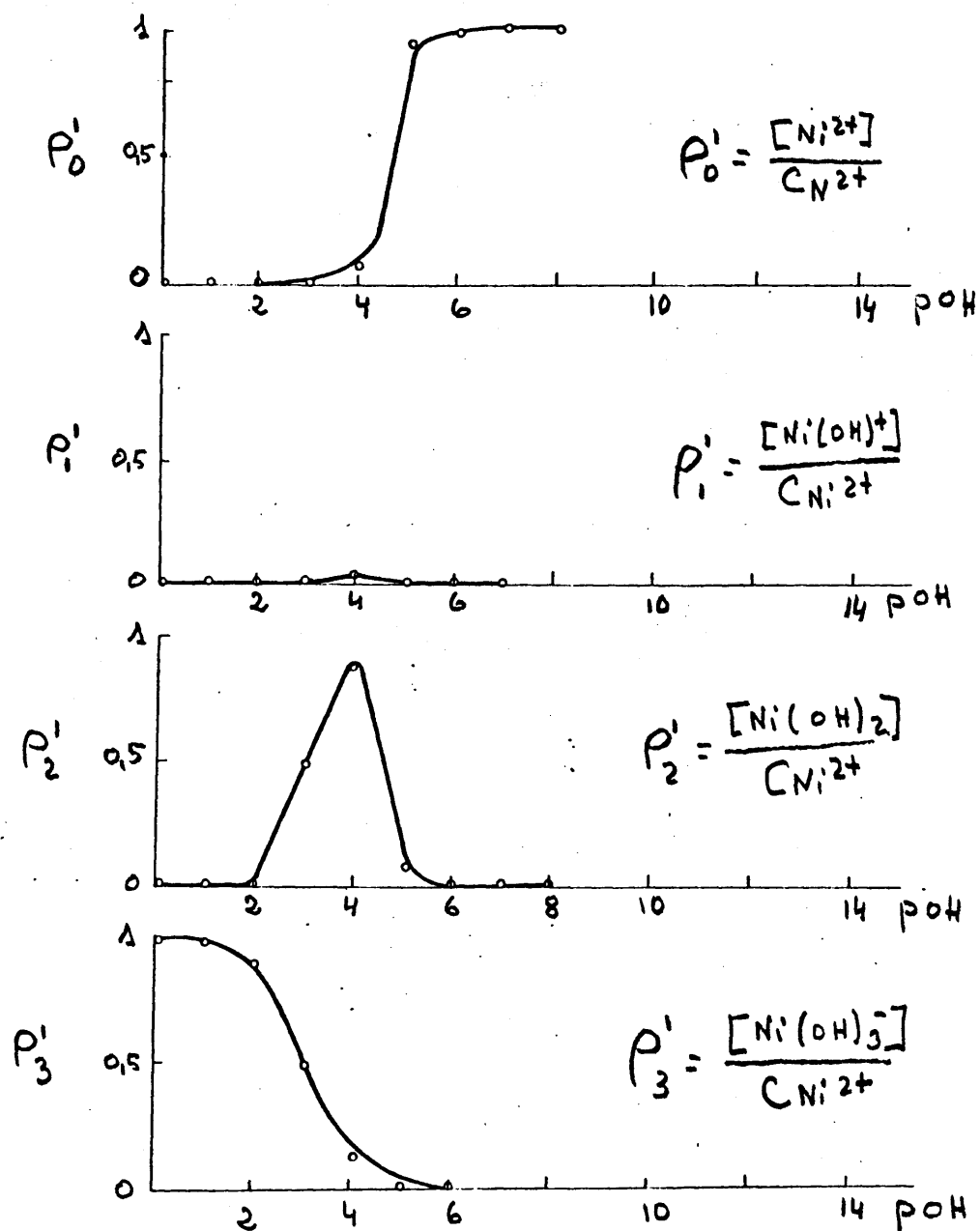


Figura 3-7

III-3. CALCULO DEL PRODUCTO DE SOLUBILIDAD

Se ha calculado esta constante del hidroxitiocianato de Ni para las concentraciones 0,4; 0,7 y 1N y se han elegido tres puntos en cada serie, los que corresponden a adiciones de 12,5; 25 y 50% de Sosa, añadida. En ellos aparece esta hidroxisal como fase única.

Las concentraciones que lógicamente han de usarse para estos cálculos son los reales, por ello y, haciendo uso de la ecuación VIII, hemos calculado dichas concentraciones para todas las especies químicas presentes en las aguas madres. En la Tabla III-23 se expresan los valores encontrados para las concentraciones y puntos indicados. Se especifican también los valores de Na^+ encontrados en las aguas madres.

Estos valores de las concentraciones reales se han empleado para calcular las fuerzas iónicas, que, a su vez, nos sirven para conocer los factores de actividad que han de aplicarse a cada concentración.

La fuerza iónica viene dada por la expresión

$$I = -\frac{1}{2} \sum z_i^2 c_i$$

siendo z_i la valencia y c_i la concentración real del ión correspondiente.

En nuestro caso, el valor de la fuerza ióni-

ca viene dado por:

$$I = -\frac{1}{2} \left(\sum [\text{Na}^+] + \sum [\text{SCN}^-] + 2 \sum [\text{Ni}^{++}] + \sum [\text{Ni}(\text{SCN})^+] + \sum [\text{Ni}(\text{SCN})_2] + \sum [\text{Ni}(\text{SCN})_3^-] \right)$$

Utilizando los valores de la Tabla III-23 obtenemos los valores de I que aparecen en la Tabla III-24.

Una vez conocidos los valores de I, aplicando la fórmula de Davies (III-3):

$$\text{Lg } f = -A z^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,2 \cdot I \right)$$

en la que A es una constante que a 25°C y en disolución acuosa, vale 0,509.⁴ Se han calculado los factores de actividad del anión y del catión.

El hidroxitiocianato de Ni tiene por fórmula, según se ha indicado: $\text{Ni}_4(\text{SCN})_2(\text{OH})_6$ que, simplificada, es: $\text{Ni}(\text{SCN})_{0,5}(\text{OH})_{1,5}$ y el producto de solubilidad correspondiente a esta última, será:

$$\text{PS} = \sum_{\text{SCN}^-} [\text{SCN}^-]^{0,5} \sum_{\text{Ni}^{++}} [\text{Ni}^{++}]^{0,5} \sum_{\text{Ni}} [\text{OH}^-]^{1,5}$$

Los resultados obtenidos para los factores de actividad y de los productos de solubilidad de los puntos estudiados aparecen en la Tabla III-25 junto con las concentraciones reales.

El valor medio del producto de solubilidad es:

$$3,25 \times 10^{-14}$$

TABLA III-23

	$[Na^+]$	s_{SCN^-}	$[SCN^-]$	$[O_{N_1^{2+}}]$	$[N_1^{2+}]$	$[N_1(SCN)^+]$	$[N_1(SCN)_2]$	$[N_1(SCN)_3]$
0,4 IV								
12,5	0,044	0,3407	0,1669	0,1481	0,0295	0,0745	0,0359	$8,849 \cdot 10^{-3}$
25,0	0,080	0,2333	0,1680	0,1066	0,0210	0,0533	0,0259	$6,419 \cdot 10^{-3}$
50,0	0,133	0,2222	0,1693	0,0444	0,0087	0,0222	0,0108	$2,709 \cdot 10^{-3}$
0,7N								
12,5	0,077	0,5963	0,2341	0,2592	0,0334	0,1183	0,0799	$2,763 \cdot 10^{-3}$
25,0	0,140	0,5133	0,2457	0,1866	0,0224	0,0835	0,0592	$2,15 \cdot 10^{-2}$
50,0	0,233	0,3889	0,2712	0,0777	0,0081	0,0332	0,0260	$1,04 \cdot 10^{-2}$
1N								
12,5	0,113	0,8519	0,2835	0,3704	0,0361	0,1547	0,1266	$5,30 \cdot 10^{-2}$
25,0	0,198	0,7333	0,3077	0,2666	0,0228	0,1064	0,0944	$4,29 \cdot 10^{-2}$
50,0	0,335	0,5556	0,3637	0,1111	0,0072	0,0397	0,0417	$2,24 \cdot 10^{-2}$

TABLA III-24

Fuerzas iónicas

		I	I
0,4N	12,5	0,2061	0,4539
	25,0	0,1958	0,4425
	50,0	0,1810	0,4254
0,N	12,5	0,2951	0,5432
	25,0	0,2902	0,5387
	50,0	0,2900	0,5385
1N	12,5	0,3742	0,6117
	25,0	0,3734	0,6110
	50,0	0,3949	0,6284

III.-4 CÁLCULO DE LAS PRINCIPALES FUNCIONES TERMODINÁMICAS.

a) Cálculo de la energía libre

El potencial isobárico standard de la reacción que se produce al disolverse un compuesto químico, también llamado energía libre standard de la reacción, viene expresado por:

$$\Delta G^0 = - RT \ln K$$

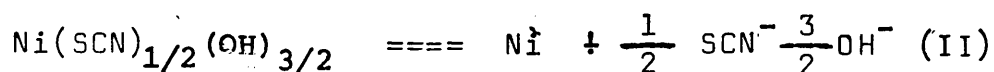
en donde R es la constante de los gases que a 25°C vale 1.981719 cal/o_KMol; T la temperatura absoluta y K - el producto de solubilidad del compuesto considerado.

En el caso del hidroxitiocianato de níquel - dicha función vale:

$$\Delta G^0 = 18,39 K \text{ cal/mol} \quad (I)$$

se ha atribuido al producto de solubilidad el valor medio que habíamos hallado anteriormente $3,25 \cdot 10^{-14}$.

Si consideramos, por otra parte, que la hidroxisal tiene por fórmula simplificada $\text{Ni}(\text{SCN})_{1/2} - (\text{OH})_{3/2}$ y que en medio acuoso se ha llegado al equilibrio



tendremos que ΔG^0 puede expresarse:

$$\Delta G^{\circ} = \Delta G^{\circ}_f(\text{Ni}^{2+}) + \frac{1}{2} \Delta G^{\circ}_f(\text{SCN}^{-}) + \frac{3}{2} \Delta G^{\circ}_f(\text{OH}^{-}) - \Delta G^{\circ}_f(\text{Ni}(\text{SCN})_{1/2} \cdot (\text{OH})_{3/2}.$$

En esta expresión llamamos ΔG°_f , a las energías libres standard de formación de cada una de las especies químicas que intervienen en la reacción. Los valores correspondientes se encuentran en varias tablas de funciones termodinámicas (III-4) y para mayor comodidad, recogemos en el siguiente cuadro los valores que vamos a aplicar.

	$\Delta G^{\circ} \text{Kcal/mol}$	$\Delta H^{\circ} \text{Kcal/mol}$	$S^{\circ} \text{cal/Kmol}$
Ni^{2+}	-11,53		
SCN^{-}	21,20	17,20	36,00
OH^{-}	-37,60	-54,96	-2,52

Podemos observar que en la ecuación que nos liga ΔG° con las ΔG°_f , solo existe una incognita, - el valor correspondiente a la energía standard de formación del hidroxitiocianato de níquel y su valor deducido de dicha ecuación es:

$$\Delta G^{\circ}_f (\text{Ni}(\text{SCN})_{1/2} (\text{OH})_{3/2}) = -75,72 \text{ Kcal/mol}$$



b) Cálculo de la entropía

Para el cálculo de esta función termodinámica, emplearemos la ecuación de Latimer (III-4) que nos da la entropía de un compuesto a partir de las aportaciones entrópicas de cada uno de los iones que lo forman. Esta ecuación se expresa como:

$$ap S_{OK}^0 = 3/2 R \ln M - 0,94$$

En ella R es la constante de los gases y M es el peso del ión correspondiente.

Los valores que se obtienen de aplicar esta ecuación para Ni^{2+} , SCN^- y OH^- son los siguientes:

$$apS_{298}^0(Ni^{2+}) = 10,5 \text{ cal/}^{\circ}\text{Kmol}$$

$$apS_{298}^0(SCN^-) = 11,16 \text{ cal/}^{\circ}\text{Kmol}$$

$$apS_{298}^0(OH^-) = 4,5 \text{ cal/}^{\circ}\text{Kmol}$$

A partir de ello se deduce, teniendo presente la ecuación II, la entropía de formación del compuesto:

$$S_{298}^0(Ni(SCN)1/2(OH)3/2) = apS_{298}^0(Ni^{2+}) + 1/2 apS_{298}^0(SCN^-) + 3/2 apS_{298}^0(OH^-)$$

y su valor es

$$S_{298}^0(\text{Ni}(\text{SCN}) 1/2 (\text{OH}) 3/2 = 22,85 \text{ cal/}^{\circ}\text{Kmol}$$

En definitiva, se ha obtenido indirectamente, el valor de la entropía standard del hidroxitroianoato de Ni.

Por otra parte, para calcular el valor de ΔS^0 de la reacción de equilibrio II, tendremos que

$$\Delta S^0 = S^0(\text{Ni}^{2+}) + 1/2 S^0(\text{SCN}^-) + 3/2 S^0(\text{OH}^-) - S^0(\text{Ni}(\text{SCN}) 1/2 (\text{OH}) 3/2.$$

las entropías standard del (SCN^-) y del (OH^-) nos son conocidas y la hemos recopilado en el cuadro anterior, mas no ocurre así con la entropía standard correspondiente al Ni^{2+} y tenemos que calcularla, para lo que se ha de recurrir a la ecuación de Powelly Latimer (III-4):

$$S_{298}^0 = 3/2 R \ln M - \frac{270 \cdot Z}{(r+x)^2} + 37$$

donde M es el peso iónico, Z la valencia, r el radio iónico y X una constante que para el caso de los iones positivos vale 2.

Empleando el valor 0,72 (III-5) para el radio iónico del Ni tenemos:

$$S_{298}^0(\text{Ni}^{2+}) = - 23,85 \text{ cal/}^{\circ}\text{Kmol}$$

y una vez conocidos todos los valores parciales, encontramos para ΔS^0 el siguiente valor:

$$\Delta S^0 = - 32,48 \text{ cal/}^{\circ}\text{Kmol}$$

c) Cálculo de la entalpía

La entalpía o calor de reacción del sistema está relacionada con la energía libre y con la entropía por la fórmula de Gibbs:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0$$

la energía libre ha sido calculada anteriormente:

$$\Delta G^0 = 18,39 \text{ Kcal/mol}$$

la ecuación también la hemos determinado

$$\Delta S^0 = - 32,48 \text{ cal/}^{\circ}\text{Kmol}$$

Aplicando estos valores a la ecuación de Gibbs, podemos calcular la entalpía, que nos da

$$\Delta H^0 = 8,74 \text{ Kcal/mol}$$

Con estos datos podemos calcular, finalmente la entalpía standard de formación de la hidroxisal, aplicando un procedimiento indirecto análogo al que nos ha servido para obtener las otras funciones termodinámicas.

$$\Delta H^0 = \Delta H^0_f(\text{Ni}^{2+}) + 1/2 \Delta H^0_f(\text{SCN}^-) + 3/2 \Delta H^0_f(\text{OH}^-) -$$

$$-\Delta H^{\circ}S(NI(S\bar{E}N^{-})1/2 (OH) 3/2.$$

El valor $\Delta H^{\circ}f(Ni^{2+})$, al igual que nos ocurrió con la entropía de formación, no se encuentra directamente en las tablas de funciones termodinámicas, y debemos proceder, por tanto, a calcularlo por procedimientos indirectos.

Para mayor seguridad, obtuvimos $\Delta H^{\circ}f(Ni^{2+})$ por caminos distintos basandonos en los datos que aportan las disoluciones de tres compuestos níquelosos: Cl_2Ni ; $Ni(OH)_2$, y SO_4Ni . A continuación recogemos los valores conocidos de las entropías, entalpías y energías libres de dichos compuestos y de sus iones que nos han servido para calcular $\Delta H^{\circ}f(Ni^{2+})$

	ΔH°	ΔG°	S°
Cl_2Ni	-75,5	-65,1	25,6
$Ni(OH)_2$	-128,6	-108,3	19
SO_4H_2	-213,0	-184,9	18,6
Ni^{2+}		-11,53	-23,85,*
OH^{-}	-54,957	-37,595	-2,52
SO_4^{-}	-216,9	-177,34	4,1
Cl^{-}	-40,023	-31,350	13,2

* Calculado por nosotros

Los valores obtenidos en cada caso son:

- a) (Cl_2Ni) - 11,45 K cal/mol
- b) $(Ni(OH)_2)$ - 11,38 "
- c) (SO_4Ni) - 11,50 "

Como puede observarse estos valores son bastante concordantes, y para su posterior aplicación tomamos como valor medio:

$$\Delta H^{\circ}_f (Ni^{2+}) = - 11,45 \text{ K cal/mol}$$

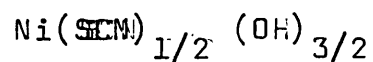
Una vez conocida esta función, podemos hallar la entalpía de formación de la hidroxisal, teniendo en cuenta la relación que liga las entalpías de los componentes con la de dicha hidroxisal.

$$\Delta H^{\circ} = \Delta H^{\circ}_f (Ni^{2+}) + 1/2 \Delta H^{\circ}_f (SCN^{-}) + 3/2 \Delta H^{\circ}_f (OH^{-}) -$$

$$- \Delta H^{\circ}_f (Ni(SCN) \ 1/2 \ (OH) \ 3/2$$

$$\Delta H^{\circ}_f (Ni(SCN) \ 1/2 \ (OH) \ 3/2 = - 94,025 \text{ K cal/mol}$$

A continuación exponemos los valores calculados para las funciones termodinámicas tanto de la reacción como de



ΔG°	ΔH°	ΔS°
K cal/mol	K cal/mol	cal/°K mol
18,39	8,74	-32,84

ΔG°_f	ΔH°_f	S°
K cal/mol	K cal/mol	cal/°K mol
-75,72	-94,03	22,85

IV. HIDROXITIOCIANATOS MIXTOS DE
NIQUEL Y COBALTO

IV- 1 INTRODUCCION

En la revisión bibliográfica hecha sobre las hidroxisales, nos hemos encontrado con que, en materia relativa a hidroxisales mixtas (esto es, las que tienen 2 cationes o 2 aniones diferentes), la literatura resulta muy escasa. Las pocas referencias halladas provienen, en su mayor parte, de las publicaciones efectuadas por la Sección de Sales Básicas del Instituto de Química Inorgánica "Elhuyar", el cual desde sus comienzos dedicó parte de su atención a este tipo de compuestos, que a veces presentan una estructura diferente de la que corresponde a cada hidroxisal simple por separado como es el caso del hidroxiclorosulfato de zinc(IV-I)

No es este, sin embargo, el caso más frecuente; por lo general, las hidroxisales mixtas se forman por sustitución isomórfica de un catión por otro, dentro de la estructura cristalina de uno de ellos.

Por lo que respecta a hidroxisales mixtas de Co y Ni, se han descrito varias: Hidroxicloruros (IV-2) hidroxisulfatos (IV-3), hidroxinitratos (IV-4), e hidroxiseleniatos (IV-5), pero no hay nada sobre hidroxitiocianatos.

Para la obtención de estos compuestos hemos utilizado los mismos procedimientos que en el caso de las hidroxisales simples; esto es, de todos los métodos descritos en la bibliografía, el de hidrólisis rápida con NaOH en soluciones equimormales.

Preparamos los hidroxitiocianatos mixtos de Ni y Co, por hidrólisis rápida de diferentes mezclas de soluciones de sales neutras, de tal forma que varía la proporción en que entra cada catión en las soluciones de partida. La hidrólisis posterior se realiza mediante la adición de una solución de NaOH de la misma normalidad que la de las sales neutras empleadas, en proporciones variables y previamente determinadas.

Precipitación de los hidroxitiocianatos mixtos de Ni y Co.

Para la preparación de estos compuestos se ha partido de las mismas concentraciones que en el caso de los hidroxitiocianatos simples de Ni, esto es, 0`1... 0`4, 0`7 y 1 N, mezclados en las siguientes proporciones con las de Co de la misma concentración:

	%	%	%
(SCN) ₂ No	25	50	75
(SCN) ₂ Ni	75	50	25

y precipitada cada mezcla con el 25, 50 y 75% de NaOH de la misma normalidad que las de las soluciones de partida.

En la Tabla IV-1 se exponen todas las experiencias realizadas.

Las condiciones de la precipitación han sido: Atmósfera de N_2 para evitar toda posible oxidación durante la precipitación y el envejecimiento. Este se ha realizado durante 6 meses a $60^{\circ}C$, agitando para procurar una mayor homogeneización; las muestras envejecidas en ampolla cerrada a $120^{\circ}C$, sólo se han tenido 6 días en estufa.

A continuación los precipitados se han separado de las aguas madres por centrifugación, y se han lavado una vez con agua y dos con alcohol de 96%, secándolas al vacío sobre cal sodada.

La identificación de los compuestos se realizó del mismo modo que en los casos anteriores: por difracción de rayos X y análisis químico, siguiendo, - en todos los casos, las mismas técnicas que para el hidroxitiocianato de Ni.

El Co se analizó por absorción atómica y co-

lorimétricamente, formando un complejo con nitroso-Rsal.

Se han realizado también los análisis químicos de las aguas madres correspondientes, ya que sus resultados nos van a confirmar la certeza y composición del precipitado.

TABLA IV-1

Concentración	%Co ²⁺ en disolución	%Ni ²⁺	% NaOH	Temperatura de envejecimiento	Tiempo de envejeci- miento
0,1; 0,4;0,7 y 1N	25,0	75,0	25,0	60°	6 meses
	50,0	50,0	25,0		
	75,0	25,0	25,0		
0,1; 0,4;0,7 y 1N	25,0	75,0	50,0	60°	6 meses
	50,0	50,0	50,0		
	75,0	25,0	50,0		
0,1; 0,4;0,7 y 1N	25,0	75,0	75,0	60°	6 meses
	50,0	50,0	75,0		
	75,0	25,0	75,0		
0,7 y 1N	50,0	50,0	25,0	120°	6 días
			50,0		

IV-2 PRECIPITACION DE LOS HIDROXITIOCIANATOS MIXTOS DE NIQUEL Y COBALTO

1a) Concentración 0.1N

Cuando se mezclan las disoluciones de partida en un 25% de $(\text{SCN})_2\text{Co}$ y 75% de $(\text{SCN})_2\text{Ni}$ y se precipita con el 25 y 50% de NaOH, el producto resultante - presente un diagrama de rayos X que se corresponde con el del hidroxitiocianato de Ni 3/1.

Si el porcentaje de NaOH es del 75%, se obtiene el diagrama del $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

El análisis químico de las muestras (tabla IV-2) pone de manifiesto que, en este último caso, existe en el precipitado SCN^- en el precipitado, lo que nos hace sospechar que también se ha formado algo de hidroxisales, pero en una cantidad inferior al error que - permite la difracción de rayos X, por lo que en el diagrama correspondiente no aparecen sus líneas.

En los términos anteriores los análisis químicos muestran que la hidroxisal es un hidroxitiocianato mixto de Ni y Co en la que se puede observar que predomina el Ni.

Cuando las disoluciones entran en la propor-

TABLA IV-2
=====

0,1N

Preparación	%NaOH	Precipitado % SCN ⁻	%Co ²⁺	%Ni ²⁺	gr/lSCN ⁻	Aguas madres gr/lCo ²⁺	gr/Ni ²⁺
25%(SCN) ₂ Co	25,0	25,0	10,5	38,5	4,3	0,5	1,15
75%(SCN) ₂ Ni	50,0	25,0	10,5	38,5	3,75	0,5	0,5
	75,0	9,6	10,5	37,5	2,5	0,5	0,5
50%(SCN) ₂ Co	25,0	23,0	25,0	17,0	4,5	0,8	0,9
50%(SCN) ₂ Ni	50,0	24,2	24,5	30,5	3,3	0,5	0,5
	75,0	24,4	22,5	30,5	2,5	0,5	0,5
75%(SCN) ₂ Co	25,0	18,0	37,5	11,0	4,4	1,2	0,5
25%(SCN) ₂ Ni	50,0	18,0	37,5	12,0	3,4	0,6	0,5
	75,0	17,0	37,0	11,0	2,8	0,5	0,5

ción 50% de $(\text{SCN})_2$ Co y 50% de $(\text{SCN})_2$ Ni y precipitando con el 25, 50 y 75% de NaOH, los diagramas de rayos X muestran en todos los casos los espaciados correspondientes a la hidroxisal, y los análisis químicos (tabla IV-2) corroboran la existencia de hidroxitiocianato mixto de Ni y Co, si bien en estos casos el predominio del Ni es menor.

Cuando la mezcla de partida es de 75% $(\text{SCN})_2$ Co y 25% $(\text{SCN})_2$ Ni, con cualquiera de los tres porcentajes de precipitación, los diagramas de rayos X nos muestran la mezcla de hidróxidos e hidroxisal.

2º) Concentración 0.4N

En la mezcla de disoluciones correspondientes a 25% de $(\text{SCN})_2$ Co y 75% de $(\text{SCN})_2$ Ni, cuando se precipita con el 25 y 50% de NaOH, el diagrama de rayos X nos muestra claramente la hidroxisal mixta, y los análisis químicos nos indican que hay un predominio del Ni sobre el Co.

Con el 75% de NaOH se obtiene mezcla de hidroxisal con algo de hidróxido, hecho que se confirma por los resultados del análisis químico.

Si las soluciones de partida están en la pro-

porción 50% $(\text{SCN})_2\text{Co}$ y 50% de $(\text{SCN})_2\text{Ni}$, para los tres porcentajes de precipitación, la hidroxisal mixta de Ni y Co como fase única y los análisis químicos dan también un predominio de Ni sobre Co.

Cuando utilizamos 75% $(\text{SCN})_2\text{Co}$ y 25% $(\text{SCN})_2\text{Ni}$ si se precipita con el 25 y 50% de NaOH se obtiene el hidroxitiocianato mixto.

Si se precipita con el 75% de NaOH, el diagrama de rayos X presenta mezcla de hidroxisal e hidróxido, éste último en menor proporción según se deduce de los datos analíticos (Tabla IV-3).

De estos mismos datos, para los tres casos, comprobamos que hay un predominio de Co sobre Ni.

3ª) Concentración 0`7

Cuando la mezcla de disoluciones iniciales es de 25% $(\text{SCN})_2\text{Co}$ y 75% $(\text{SCN})_2\text{Ni}$, y los porcentajes de NaOH añadida son del 25 y 50%, los diagramas de rayos X y el análisis químico nos muestran que se forma el hidroxitiocianato mixto de Ni y Co con predominio de Ni (Tabla IV-4).

Cuando se precipita con el 75% de NaOH, aparece mezcla de hidróxido e hidroxisal, ésta última menor

TABLA IV-3

Preparación	%NaOH	Precipitado		Aguas madres	
		%SCN ⁻	%Co ²⁺ %Ni ²⁺	gr/l SCN ⁻	gr/l Co ²⁺ gr/l Ni ²⁺
25%(SCN) ₂ Co	25,0	24,8	10,2 38,0	16,9	1,7 4,6
75%(SCN) ₂ Ni	50,0	24,8	10,6 38,0	12,8	0,85 1,7
	75,0	21,8	11,6 38,0	10,4	0,5 0,5
50%(SCN) ₂ Co	25,0	24,8	19,0 30,6	17,0	2,5 2,8
50%(SCN) ₂ Ni	50,0	24,2	20,0 30,0	13,0	1,9 0,8
	75,0	24,2	20,0 30,3	10,0	0,75 0,5
75%(SCN) ₂ Co	25,0	24,55	38,1 10,3	17,0	4,6 1,7
25%(SCN) ₂ Ni	50,0	24,8	38,5 10,7	12,8	1,75 0,85
	75,0	21,3	38,0 11,0	10,2	0,5 0,5

0,4N

TABLA IV-4

0,7 N

Preparación	%NaOH	Precipitado			Aguas madres		
		%SCN ⁻	%Co ²⁺	%Ni ²⁺	gr/l SCN ⁻	gr/l Co ²⁺	gr/l Ni ²⁺
25%(SCN) ₂ Co	25,0	24,6	10,8	38,0	29,7	2,9	8,0
75%(SCN) ₂ Ni	50,0	24,65	10,6	39,0	22,5	1,5	3,1
	75,0	20,6	11,2	38,0	18,0	0,5	0,5
50%(SCN) ₂ Co	25,0	24,8	19,0	30,0	29,0	6,1	4,8
50%(SCN) ₂ Ni	50,0	24,8	18,0	31,0	22,0	3,6	0,9
	75,0	19,34	20,0	30,0	18,0	1,2	0,5
75%(SCN) ₂ Co	25,0	24,8	40,0	9,8	30,0	8,0	3,2
25%(SCN) ₂ Ni	50,0	24,8	40,0	10,0	22,5	3,0	1,6
	75,0	21,5	39,0	11,0	18,2	0,5	0,85

proporción (tabla IV-4), pero sí en la suficiente cantidad como para que aparezcan sus líneas características en el diagrama de rayos X.

Si las sales neutras están en la proporción 50% $(\text{SCN})_2\text{Co}$ y 50% $(\text{SCN})_2\text{Ni}$ con el 25 y 50% de NaOH - añadida, se forma también la hidroxisal y los datos analíticos nos muestran una mayor proporción de Ni.

En el 75% de precipitación vuelve a aparecer mezcla de hidróxidos e hidroxisal.

Si la disolución de partida es de 75% $(\text{SCN})_2\text{Co}$ y 25% $(\text{SCN})_2\text{Ni}$, con el 25 y 50% de NaOH, aparece también la hidroxisal (tabla IV-4), si bien en este caso - hay un predominio de Co sobre Ni en el compuesto.

Si precipitamos con el 75% de NaOH, hay como en todos los casos correspondientes a este porcentaje de precipitación, mezcla de hidróxidos e hidroxisal.

4º) Concentración 1 N.

En este caso aparecen siempre resultados similares a los de las otras concentraciones antes estudiadas (tabla IV-5).

Para la proporción 25% $(\text{SCN})_2\text{Co}$ y 75% $(\text{SCN})_2\text{Ni}$

TABLA IV-5

1Ni

Preparación	%NaOH	Precipitados			Aguas madres		
		%SCN ⁻	%Co ²⁺	%Ni ²⁺	gr/l SCN ⁻	gr/l Co ²⁺	gr/l Ni ²⁺
25%(SCN) ₂ Co	25,0	24,55	10,0	38,0	42,35	4,25	11,4
75%(SCN) ₂ Ni	50,0	24,55	9,8	38,0	31,9	2,25	4,29
	75,0	17,75	11,6	37,4	27,6	0,6	0,85
50%(SCN) ₂ Co	25,0	24,2	18,0	31,0	42,5	8,9	6,8
50%(SCN) ₂ Ni	50,0	24,55	19,0	30,3	32,2	4,8	1,75
	75,0	18,25	19,4	30,2	29,5	2,8	0,5
75%(SCN) ₂ Co	25,0	24,2	40,0	10,0	42,6	11,45	4,3
25%(SCN) ₂ Ni	50,0	24,8	40,0	10,0	32,2	4,25	2,25
	75,0	14,63	39,7	9,9	28,75	0,75	1,25

Ni en disolución y precipitación del 25 y 50% de NaOH, aparece hidroxisal con un predominio de Ni.

Con el 75% de NaOH, mezcla de hidróxido e hidroxisal.

Si la mezcla inicial es de 50% $(\text{SCN})_2\text{Co}$ y 50% $(\text{SCN})_2\text{Ni}$ y se precipita con el 25 y 50% de NaOH, se forma hidroxitiocianato mixto de Ni y Co con predominio de Ni, si bien menor que en el caso anterior.

Con el 75% de NaOH aparece mezcla de hidróxido e hidroxisal.

Si partimos de 75% $(\text{SCN})_2\text{Co}$ y 25% $(\text{SCN})_2\text{Ni}$ en disolución y con porcentajes de 25 y 50% de NaOH añadida, se obtiene claramente el hidroxitiocianato mixto - con predominio de Co.

Finalmente, si la precipitación se realizac - con el 75% de NaOH, aparecen mezclas de hidróxidos e - hidroxisal.

De las observaciones de los resultados anteriormente expuestos se deduce:

- 1º - Que se forman hidroxitiocianatos mixtos de Ni y Co, cualquiera que sea la concentración y proporción de mezcla de las sales neutras de

partida, si se precipita con el 25 y 50% de NaOH añadida. Con el 75% aparecen ya mezclas de hidróxidos e hidroxisal.

2º - Como los hidroxitiocianatos simples de Co y Ni son isomórfos la estructura de los hidroxitiocianatos mixtos es la misma, pero apreciándose una sustitución de un catión por otro, que varía de acuerdo con las proporciones en que se han mezclado las disoluciones iniciales. Si en éstas hay más Ni^{++} los datos analíticos muestran una mayor cantidad de este catión.

Si hay igual concentración de Ni^{++} que de Co^{++} , el análisis químico nos dice que también hay una mayor proporción de Ni^{++} si bien en menor cuantía que en el caso anterior. Situación inversa encontramos en el caso del predominio de Co^{++} sobre Ni^{++} .

Identificación del precipitado

Se realizó por análisis químico (tablas IV-1 al 5) y por rayos-X; Estos diagramas se realizaron con la misma metodología que para las hidroxisales simples

105
utilizando en éste caso anticátodo de Co y con una exposición de 24 horas.

A continuación presentamos los diagramas obtenidos para las series estudiadas.

Diagrama de (SCN)₂ Ni. 3 Ni (OH)₂ realizado con radiación K_α (Co)

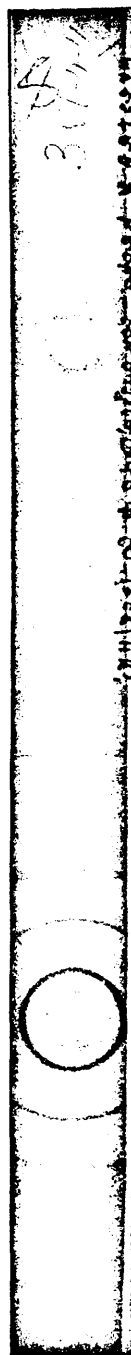
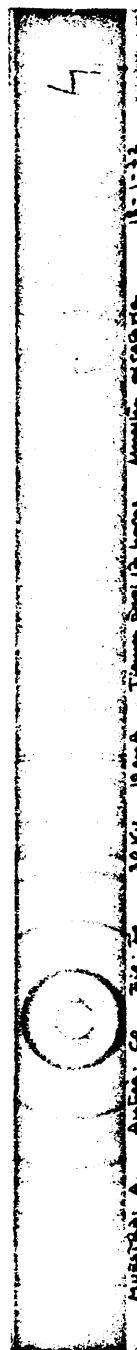


Diagrama de (SCN)₂ Co. 3 Co (OH)₂ realizado con radiación K_α (Co)



HIDROXITIOCIANATOS MIXTOS DE NIQUEL Y COBALTO

Series 0,1 N

01-5 01-6 01-7 01-8 01-9 01-10 01-11 01-12 01-13 01-14 01-15 01-16 01-17 01-18 01-19 01-20 01-21 01-22 01-23 01-24 01-25 01-26 01-27 01-28 01-29 01-30 01-31 01-32 01-33 01-34 01-35 01-36 01-37 01-38 01-39 01-40 01-41 01-42 01-43 01-44 01-45 01-46 01-47 01-48 01-49 01-50 01-51 01-52 01-53 01-54 01-55 01-56 01-57 01-58 01-59 01-60 01-61 01-62 01-63 01-64 01-65 01-66 01-67 01-68 01-69 01-70 01-71 01-72 01-73 01-74 01-75 01-76 01-77 01-78 01-79 01-80 01-81 01-82 01-83 01-84 01-85 01-86 01-87 01-88 01-89 01-90 01-91 01-92 01-93 01-94 01-95 01-96 01-97 01-98 01-99 01-100 01-101 01-102 01-103 01-104 01-105 01-106 01-107 01-108 01-109 01-110 01-111 01-112 01-113 01-114 01-115 01-116 01-117 01-118 01-119 01-120 01-121 01-122 01-123 01-124 01-125 01-126 01-127 01-128 01-129 01-130 01-131 01-132 01-133 01-134 01-135 01-136 01-137 01-138 01-139 01-140 01-141 01-142 01-143 01-144 01-145 01-146 01-147 01-148 01-149 01-150 01-151 01-152 01-153 01-154 01-155 01-156 01-157 01-158 01-159 01-160 01-161 01-162 01-163 01-164 01-165 01-166 01-167 01-168 01-169 01-170 01-171 01-172 01-173 01-174 01-175 01-176 01-177 01-178 01-179 01-180 01-181 01-182 01-183 01-184 01-185 01-186 01-187 01-188 01-189 01-190 01-191 01-192 01-193 01-194 01-195 01-196 01-197 01-198 01-199 01-200 01-201 01-202 01-203 01-204 01-205 01-206 01-207 01-208 01-209 01-210 01-211 01-212 01-213 01-214 01-215 01-216 01-217 01-218 01-219 01-220 01-221 01-222 01-223 01-224 01-225 01-226 01-227 01-228 01-229 01-230 01-231 01-232 01-233 01-234 01-235 01-236 01-237 01-238 01-239 01-240 01-241 01-242 01-243 01-244 01-245 01-246 01-247 01-248 01-249 01-250 01-251 01-252 01-253 01-254 01-255 01-256 01-257 01-258 01-259 01-260 01-261 01-262 01-263 01-264 01-265 01-266 01-267 01-268 01-269 01-270 01-271 01-272 01-273 01-274 01-275 01-276 01-277 01-278 01-279 01-280 01-281 01-282 01-283 01-284 01-285 01-286 01-287 01-288 01-289 01-290 01-291 01-292 01-293 01-294 01-295 01-296 01-297 01-298 01-299 01-300 01-301 01-302 01-303 01-304 01-305 01-306 01-307 01-308 01-309 01-310 01-311 01-312 01-313 01-314 01-315 01-316 01-317 01-318 01-319 01-320 01-321 01-322 01-323 01-324 01-325 01-326 01-327 01-328 01-329 01-330 01-331 01-332 01-333 01-334 01-335 01-336 01-337 01-338 01-339 01-340 01-341 01-342 01-343 01-344 01-345 01-346 01-347 01-348 01-349 01-350 01-351 01-352 01-353 01-354 01-355 01-356 01-357 01-358 01-359 01-360 01-361 01-362 01-363 01-364 01-365 01-366 01-367 01-368 01-369 01-370 01-371 01-372 01-373 01-374 01-375 01-376 01-377 01-378 01-379 01-380 01-381 01-382 01-383 01-384 01-385 01-386 01-387 01-388 01-389 01-390 01-391 01-392 01-393 01-394 01-395 01-396 01-397 01-398 01-399 01-400 01-401 01-402 01-403 01-404 01-405 01-406 01-407 01-408 01-409 01-410 01-411 01-412 01-413 01-414 01-415 01-416 01-417 01-418 01-419 01-420 01-421 01-422 01-423 01-424 01-425 01-426 01-427 01-428 01-429 01-430 01-431 01-432 01-433 01-434 01-435 01-436 01-437 01-438 01-439 01-440 01-441 01-442 01-443 01-444 01-445 01-446 01-447 01-448 01-449 01-450 01-451 01-452 01-453 01-454 01-455 01-456 01-457 01-458 01-459 01-460 01-461 01-462 01-463 01-464 01-465 01-466 01-467 01-468 01-469 01-470 01-471 01-472 01-473 01-474 01-475 01-476 01-477 01-478 01-479 01-480 01-481 01-482 01-483 01-484 01-485 01-486 01-487 01-488 01-489 01-490 01-491 01-492 01-493 01-494 01-495 01-496 01-497 01-498 01-499 01-500 01-501 01-502 01-503 01-504 01-505 01-506 01-507 01-508 01-509 01-510 01-511 01-512 01-513 01-514 01-515 01-516 01-517 01-518 01-519 01-520 01-521 01-522 01-523 01-524 01-525 01-526 01-527 01-528 01-529 01-530 01-531 01-532 01-533 01-534 01-535 01-536 01-537 01-538 01-539 01-540 01-541 01-542 01-543 01-544 01-545 01-546 01-547 01-548 01-549 01-550 01-551 01-552 01-553 01-554 01-555 01-556 01-557 01-558 01-559 01-560 01-561 01-562 01-563 01-564 01-565 01-566 01-567 01-568 01-569 01-570 01-571 01-572 01-573 01-574 01-575 01-576 01-577 01-578 01-579 01-580 01-581 01-582 01-583 01-584 01-585 01-586 01-587 01-588 01-589 01-590 01-591 01-592 01-593 01-594 01-595 01-596 01-597 01-598 01-599 01-600 01-601 01-602 01-603 0

014-3

014-4

014-5

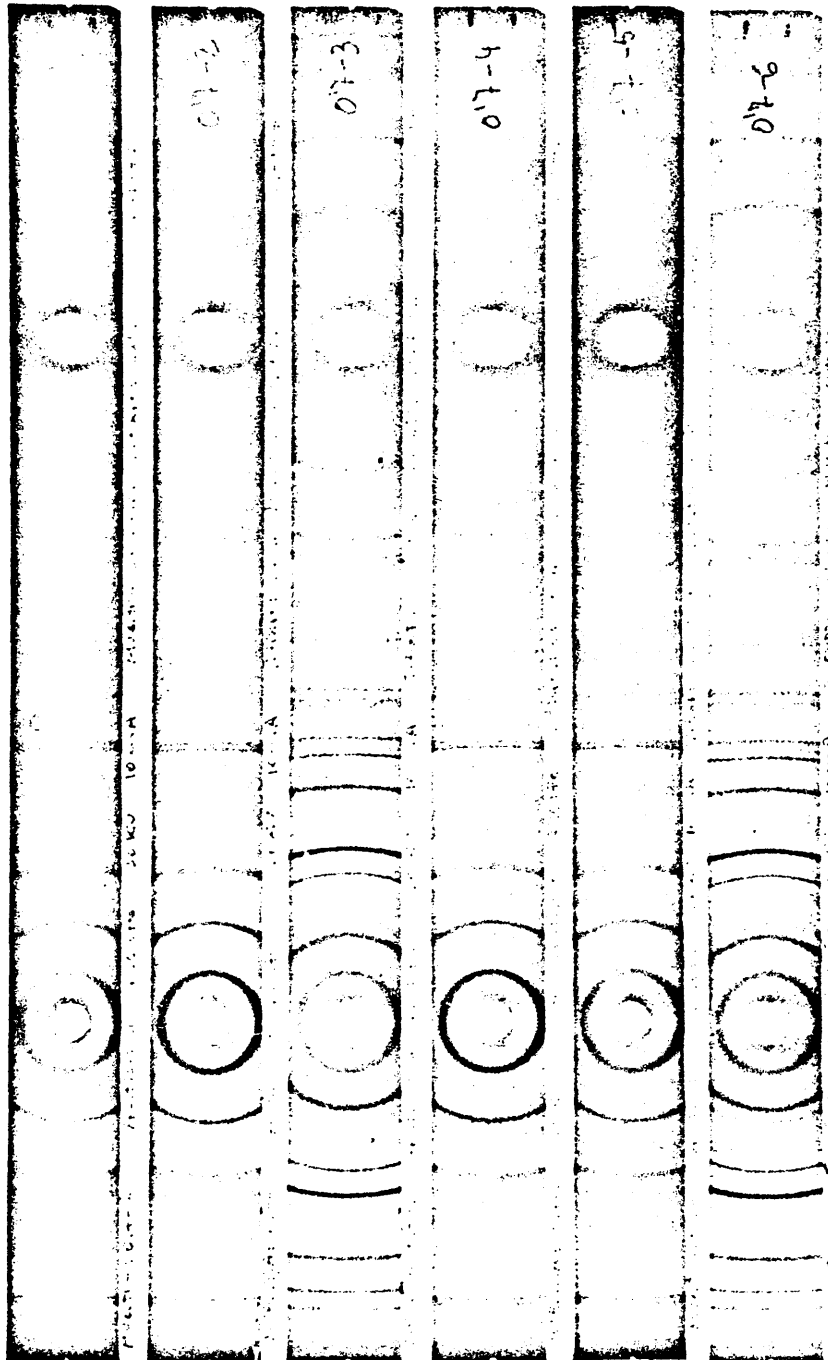
014-6

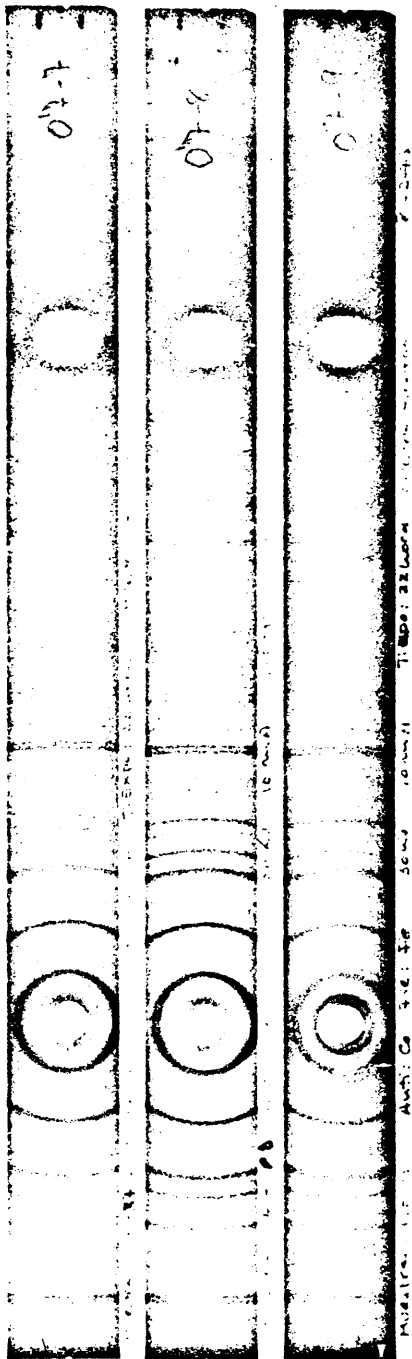
014-7

014-8

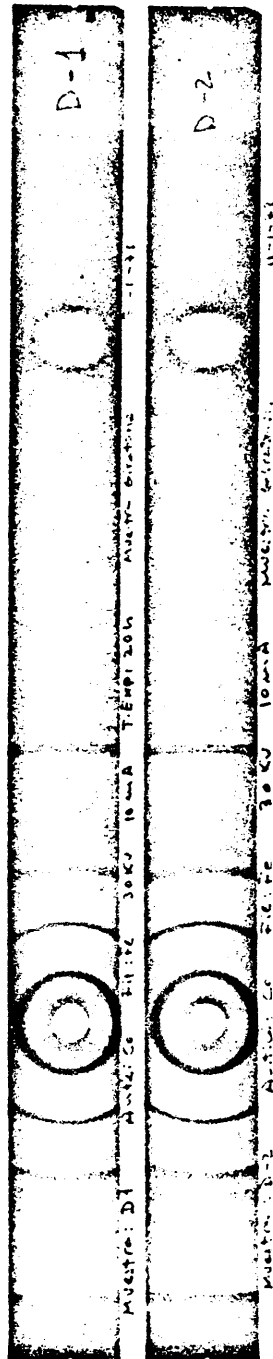
014-9

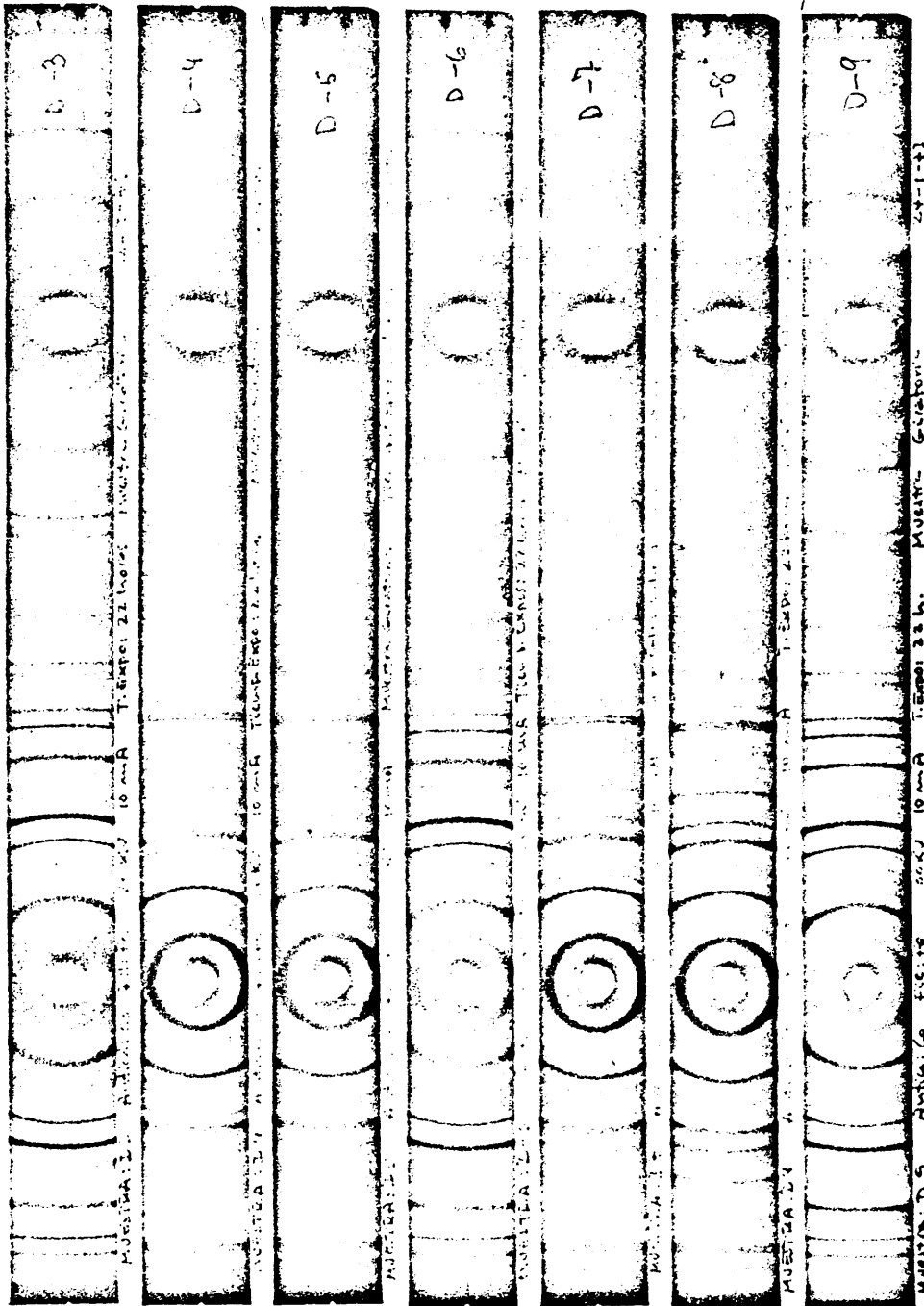
Serie 0,7 N





Serie 1 N

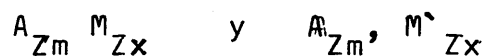




IV- 3. ESTUDIO DE LAS AGUAS MADRES

Al operar simultaneamente con dos metales diferentes, tanto en el precipitado, como en las aguas - madres, se hace necesario modificar, las ecuaciones - empleadas para el estudio de las hidroxisales simples.

Para ello, partimos de una mezcla de disoluciones de sales neutras, de fórmulas generales.



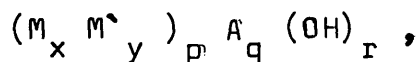
En las que:

A es el anión

M y M' son los metales que van a formar la hidroxisal mixta. Si ambos cationes tienen las mismas valencias,

$$Z_m = Z_{m'}.$$

Evidentemente, si precipita como fase única una hidroxisal mixta, de fórmula.



tiene que cumplirse que

$$x + y = 1.$$

Si llamamos "a" al tanto por uno de disolución neutra $A_{Z_m} M_{Z_x}$, de normalidad n_0 , que utilizamos en las

mezclas iniciales de precipitación, y "b" al mismo concepto para la sal neutra A_{Z_m} , M'_{Z_x} , también ha de cumplirse que

$$a + b = 1.$$

Las concentraciones del anión y de los cationes vienen dadas por:

$$C_A = \frac{(1 - Z_A \frac{g}{r} \alpha) n_0}{Z_A (1 + \alpha)}$$

$$C_M = \frac{(a - Z_m \frac{x_p}{r} \alpha) n_0}{Z_m (1 + \alpha)}$$

$$C_{M'} = \frac{(b - Z_m \frac{y_p}{r} \alpha) n_0}{Z_m (1 + \alpha)}$$

La ecuación que da la concentración del anión no ha sufrido variación alguna, respecto a la empleada para el caso de la hidroxisal simple, ya que el anión que entra a formar parte del cristal es el mismo.

Evidentemente, se cumplirá la ecuación de electroneutralidad en las aguas madres

$$C_A Z_A = Z_m (C_M + C_{M'}) + [Na^+]$$

hecho que nos sirve de comprobación del procedimiento.

* e y se calculan como tantos por uno, a partir de los resultados analíticos que dan los cationes en el precipitado.

Resolviendo estas ecuaciones en las series - 0,4, 0,7 y 1N, para las distintas concentraciones de "a" y "b" ensayadas y los diferentes porcentajes de hidrólisis, se han obtenido los resultados que se exponen en las tablas IV-6, IV-7 y IV-8.

En tanto en cuanto no hay formación de hidróxido (75 % de precipitación) la concordancia de valores es satisfactoria y, por tanto, en estos casos puede deducirse, de forma sencilla, la composición del precipitado a partir de las aguas madres, y viceversa.

TABLA IV-6

0,4N

α.100 %NaOH	Precipitado		X Co ²⁺	Y Ni ²⁺	Analíticos		Aguas madres			Calculados		
	Co ⁺ 1gr/100gr	Ni ²⁺ 1gr/100gr			Co ²⁺	Ni ²⁺	Co ²⁺	Co ^{SCN-}	Co ²⁺	Ni ²⁺	Co ^{SCN-}	
25%(SCN) ₂ Co												
25,0	0,1730	0,6472	0,2109	0,7890	0,0288	0,0783	0,2913	0,0287	0,0779	0,2933		
75%(SCN) ₂ Ni												
50,0	0,1798	0,6492	0,2168	0,7831	0,0144	0,0298	0,2206	0,0141	0,0304	0,2222		
75,0	0,1968	0,6492	0,2323	0,7664	-	-	0,1793	0,0020	-	0,1714		
50%												
50% 25,0	0,3224	0,5212	0,3821	0,6178	0,0594	0,0477	0,2931	0,0596	0,0471	0,2933		
50,0	0,3393	0,5109	0,3990	0,6009	0,0322	0,0136	0,2241	0,0312	0,0136	0,2222		
75,0	0,3393	0,5160	0,3967	0,6032	0,0127	-	0,1724	0,0118	-	0,1714		
75%												
25% 25,0	0,6465	0,1754	0,7865	0,2134	0,0781	0,0289	0,2931	0,0780	0,0289	0,2933		
50,0	0,6533	0,1844	0,7819	0,2180	0,0297	0,0145	0,2206	0,0305	0,0140	0,2222		
75,0	0,6448	0,1873	0,7749	0,2225	-	-	0,1758	-	0,0031	0,174		

TABLA IV-7

0,7

	Precipitado		Analíticos			Aguas madres			Calculados		
	Co ²⁺ 1gr/100gr	Ni ²⁺ 1gr/100gr	X Co ²⁺	Y Ni ²⁺	Co ²⁺	C _{Ni} ²⁺	C _{SCN} ⁻	Co ²⁺	C _{SCN} ⁻	Co ²⁺	C _{SCN} ⁻
α.100 NaOH											
25%(SCN) ₂ Co											
75%(SCN) ₂ Ni											
25,0	0,1833	0,6472	0,2207	0,7792	0,0492	0,1362	0,5120	0,0494	0,1372	0,5133	
50,0	0,1799	0,6642	0,2131	0,7868	0,0254	0,0528	0,3879	0,0252	0,0526	0,3888	
75,0	0,1900	0,06472	0,2269	0,7730	-	-	0,3103	0,0004	-	0,2929	
50%											
50% 25,0	0,3224	0,5109	0,3868	0,6131	0,1035	0,0817	0,5000	0,1038	0,0827	0,5133	
50,0	0,3054	0,5280	0,3664	0,6335	0,0610	0,017	0,3793	0,0596	0,0181	0,3888	
75,0	0,3393	0,5109	0,3990	0,6009	0,0230	-	0,3103	0,0202	-	0,2929	
75%											
25% 25,0	0,6787	0,1669	0,8026	0,1973	0,1357	0,0545	0,5172	0,1350	0,0561	0,5133	
50,0	0,6787	0,1703	0,7994	0,2005	0,0509	0,0272	0,3879	0,0506	0,0271	0,3888	
75,0	0,6618	0,1873	0,7794	0,2205	-	0,0144	0,3103	-	0,0058	0,2929	

TABLA IV-8

LN	Precipitado			Aguas madres				Calculados		
	Co ²⁺ 1gr/100gr	Ni ²⁺ 1gr/100gr	X Co ²⁺	Y Ni ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	C _{SCN} ⁻	Co ²⁺	Ni ²⁺	C _{SCN} ⁻
α.100 %NaOH										
25%(SCN) ₂ Co										
75%(SCN) ₂ Ni										
25,0	0,1696	0,6472	0,2076	0,7923	0,0721	0,1941	0,7301	0,0723	0,1944	0,7333
50,0	0,1662	0,6472	0,2043	0,7956	0,0381	0,0706	0,5506	0,0379	0,0732	0,5555
75,0	0,1968	0,6370	0,2360	0,7639	0,0102	0,0144	0,4756	0,0040	-	0,4285
50%										
25,0	0,3054	0,5280	0,3664	0,6335	0,0151	0,1158	0,7327	0,1511	0,1155	0,7333
50,0	0,3224	0,5160	0,3845	0,6154	0,0814	0,0298	0,5551	0,0812	0,0299	0,5555
75,0	0,3292	0,5143	0,3902	0,6097	0,0475	-	0,5086	0,1028	-	0,4285
75%										
25% 25,0	0,8787	0,1703	0,7994	0,2006	0,1942	0,0732	0,734	0,1934	0,0733	0,7333
50,0	0,6787	0,1703	0,7994	0,2005	0,0721	0,0383	0,5551	0,0723	0,0387	0,5555
75,0	0,6736	0,1686	0,7998	0,2001	0,0127	0,0212	0,4956	-	0,0142	0,4285

FORMACION DE COMPLEJOS

Se ha comentado anteriormente lo necesario que resulta conocer, en todo momento, cuál es la especie iónica predominante en las aguas madres, así como de la - posible falta de coincidencia entre las concentraciones analíticas y las reales. Es preciso, entonces, tener previsto el medio de calcular estas últimas para cuando su aplicación sea necesaria.

En el caso presente, el problema es más complejo que en las sales simples. Hay que tomar en consideración no un catión, sino dos: Ni^{2+} y Co^{2+} y, además - el anión correspondiente SCN^{-} .

Denominamos ρ a la relación existente entre la concentración real y la analítica del catión en cuestión y lo mismo que se han deducido los diversos valores para cada una de los iones complejos que puede formar el Ni^{2+} en disolución, según se indica en (III-3) puede fácilmente realizarse cálculos análogos para ambos cationes cuando se encuentran juntos en la disolución.

Los valores de ρ referentes al Co se han tomado de la tesis del Dr. Guerrero (I-6).

Por otra parte resulta de gran interés disponer de representaciones en donde aparezca la distribución de las posibles especies químicas. Para lo cual se han escogido 2 disoluciones 1N, cuyas proporciones en cobalto y níquel así como las respectivas concentraciones son las que a continuación se indican:

25%(SCN) ₂ Co	Co ²⁺ = 0,125	1 gr/l
75%(SCN) ₂ Ni	Ni ²⁺ = 0,375	1 gr/l
75%(SCN) ₂ Co	Co ²⁺ = 0,375	1 gr/l
25%(SCN) ₂ Ni	Ni ²⁺ = 0,125	1 gr/l

los valores calculados aparecen en las tablas (IV-9), (IV-9') (IV-10) y (IV-10') y sus representaciones gráficas son las correspondientes a las figuras (4-1) y (4-2).

Con ellas se puede saber, para un punto determinado, cuál es la distribución de cada una de las especies químicas en función de la concentración de tiocianato existente en las aguas madres.

Para calcular las concentraciones reales de SCN⁻, Co²⁺, Ni²⁺, en estas aguas madres, ha de resolverse el sistema de ecuaciones formado por

$$C_{Ni^{2+}} = [1 + \beta_1 t + \beta_2 t^2 + \beta_3 t^3] W$$

$$C_{Co^{2+}} = [1 + \beta'_1 t + \beta'_2 t^2 + \beta'_3 t^3 + \beta'_4 t^4] W'$$

$$C_{SCN^-} = t [\beta_1 t + 2\beta_2 t^2 + 3\beta_3 t^3] W + [\beta'_1 t + 2\beta'_2 t^2 + 3\beta'_3 t^3 + 4\beta'_4 t^4] W'$$

en las que $C_{Ni^{2+}}$, $C_{Co^{2+}}$ y C_{SCN^-} son las concentraciones analíticas cuyos valores se indican en la tabla IV-II.

t = concentración real de SCN^-

W = concentración real de Ni^{2+}

W' = concentración real de Co^{2+}

Las β y β' son las constantes globales de equilibrio de los complejos de Ni^{2+} y Co^{2+} , respectivamente, cuyos valores son:

$$\beta_1 = 15,13 \quad \beta'_1 = 10,23$$

$$\beta_2 = 43,65 \quad \beta'_2 = 10,23$$

$$\beta_3 = 64,50 \quad \beta'_3 = 2,046$$

$$\beta'_4 = 2,046$$

Los resultados obtenidos al resolver las anteriores ecuaciones con los datos correspondientes a las distintas experiencias realizadas, se recogen en la tabla IV-12.

TABLA IV-9

$C_{Co^{2+}} = 0,125 \text{ gr/l}$

P_{SCN^-}	$[Co^{2+}]$	$\lg [Co^{2+}]$	$[Co(SCN)^+]$	$\lg [Co(SCN)^+]$	$[Co(SCN)_2]$	$\lg [Co(SCN)_2]$	$[Co(SCN)_3]$	$\lg [Co(SCN)_3]$	$[Co(SCN)_4]$	$\lg [Co(SCN)_4]$
-1,5	$0,59 \cdot 10^{-7}$	-7,23	$0,191 \cdot 10^{-4}$	-4,72	$0,535 \cdot 10^{-3}$	-3,27	$3,75 \cdot 10^{-3}$	-2,43	$12,07 \cdot 10^{-2}$	-0,92
-1	$0,554 \cdot 10^{-5}$	-5,26	$0,566 \cdot 10^{-3}$	-3,25	$5,6 \cdot 10^{-3}$	-2,25	$1,13 \cdot 10^{-2}$	-1,95	$11,32 \cdot 10^{-2}$	-0,95
-0,5	$0,309 \cdot 10^{-3}$	-3,51	$0,98 \cdot 10^{-3}$	-2,001	$31,25 \cdot 10^{-3}$	-1,50	$2,11 \cdot 10^{-2}$	-1,68	$6,31 \cdot 10^{-2}$	-1,2
0	$0,364 \cdot 10^{-2}$	-2,44	0,05	-1,30	0,05	-1,30	0,01	-2,0	0,01	-2,0
0,5	$2,33 \cdot 10^{-2}$	-1,63	$7,56 \cdot 10^{-2}$	-1,12	$0,234 \cdot 10^{-2}$	-1,63	$1,5 \cdot 10^{-3}$	-2,83	$0,475 \cdot 10^{-3}$	-3,32
1	$6,12 \cdot 10^{-2}$	-1,21	0,06	-1,22	0,006	-2,23	$4,79 \cdot 10^{-5}$	-4,32	$0,276 \cdot 10^{-5}$	-5,56
2	$11,32 \cdot 10^{-2}$	-0,95	$1,159 \cdot 10^{-2}$	-1,94	$1,159 \cdot 10^{-4}$	-3,94	$23,12 \cdot 10^{-8}$	-6,64	$0,231 \cdot 10^{-8}$	-8,64
3	$12,32 \cdot 10^{-2}$	-0,91	$12,62 \cdot 10^{-2}$	-2,90	$0,12 \cdot 10^{-6}$	-6,9				

TABLA IV-9¹

$$C_{N_1^{2+}} = 0,375 \text{ 10}^5/1$$

P_{SCN^-}	$[N_1^{2+}]$	$1e[N_1^{2+}]$	$[N_1(SCN)^+]$	$1e[N_1(SCN)^+]$	$[N_1(SCN)_2]$	$1e[N_1(SCN)_2]$	$[N_1(SCN)_3]$	$1e[N_1(SCN)_3]$
-1,5	$1,763 \cdot 10^{-7}$	-6,76	$0,844 \cdot 10^{-4}$	-4,07	$7,688 \cdot 10^{-3}$	-2,11	$3,6 \cdot 10^{-1}$	-0,44
1	$5,25 \cdot 10^{-6}$	-5,28	$0,795 \cdot 10^{-3}$	-3,09	$4,29 \cdot 10^{-2}$	-1,64	$3,39 \cdot 10^{-1}$	-0,46
-0,5	$1,425 \cdot 10^{-4}$	-3,84	$0,683 \cdot 10^{-2}$	-2,17	$6,221 \cdot 10^{-2}$	-1,20	$2,90 \cdot 10^{-1}$	-0,54
0	$3,015 \cdot 10^{-3}$	-2,52	$0,4575 \cdot 10^{-1}$	-1,34	$13,158 \cdot 10^{-2}$	-0,88	$1,946 \cdot 10^{-1}$	-0,71
0,5	$3,07 \cdot 10^{-2}$	-1,51	$14,72 \cdot 10^{-2}$	-0,83	$1,346 \cdot 10^{-1}$	-0,87	$6,14 \cdot 10^{-2}$	-1,21
1	$12,44 \cdot 10^{-2}$	-0,90	$18,82 \cdot 10^{-2}$	-0,73	$5,43 \cdot 10^{-2}$	-1,27	$0,803 \cdot 10^{-2}$	-2,09
2	$32,44 \cdot 10^{-2}$	-0,49	$4,908 \cdot 10^{-2}$	-1,31	$1,42 \cdot 10^{-3}$	-2,85	$20,93 \cdot 10^{-6}$	-4,68
3	$36,95 \cdot 10^{-2}$	-0,43	$0,5587 \cdot 10^{-2}$	-2,25	$0,161 \cdot 10^{-4}$	-4,79	$23,82 \cdot 10^{-9}$	-7,62
4	$37,44 \cdot 10^{-2}$	-0,43	$0,5673 \cdot 10^{-3}$	-3,25	$0,161 \cdot 10^{-6}$	-6,8		
5	$37,49 \cdot 10^{-2}$	-0,43	$0,5673 \cdot 10^{-4}$	-4,25				

TABLA IV-10

$$O_{Co}^{+} = 0,375 \text{ kg/l}$$

$P_{SCN^{-}}$	$[Co^{2+}]$	$lg[Co^{2+}]$	$[Co(SCN)^{+}]$	$lg[Co(SCN)^{+}]$	$[Co(SCN)_2]$	$lg[Co(SCN)_2]$	$[Co(SCN)_3]$	$lg[Co(SCN)_3]$	$[Co(SCN)_4]$	$lg[Co(SCN)_4]$
-1,5	$1,77 \cdot 10^{-7}$	-6,75	$0,574 \cdot 10^{-4}$	-4,24	$1,605 \cdot 10^{-3}$	-2,80	$1,12 \cdot 10^{-2}$	-1,95	0,362	-0,44
1	$1,66 \cdot 10^{-5}$	-4,78	$1,699 \cdot 10^{-3}$	-2,77	0,0168	-1,77	$3,39 \cdot 10^{-2}$	-1,47	0,339	-0,47
-0,5	$0,926 \cdot 10^{-3}$	-3,03	0,0299	-1,52	0,0937	-1,0	$6,34 \cdot 10^{-2}$	-1,2	0,189	-0,72
0	$1,09 \cdot 10^{-2}$	-1,96	0,15	-0,82	0,15	-0,82	0,03	-1,52	0,03	-1,52
0,5	0,070	-1,15	0,227	-0,64	0,0669	-1,18	$0,45 \cdot 10^{-2}$	-2,35	$1,425 \cdot 10^{-3}$	-2,85
1	0,176	-0,75	0,18	-0,75	0,018	-1,75	$1,436 \cdot 10^{-4}$	-3,85	$0,829 \cdot 10^{-5}$	-5,08
2	0,339	-0,47	$3,47 \cdot 10^{-2}$	-1,45	$3,47 \cdot 10^{-4}$	-3,46	$0,694 \cdot 10^{-6}$	-6,16	$0,694 \cdot 10^{-8}$	-8,15
3	0,371	-0,43	$0,379 \cdot 10^{-2}$	-2,42	$0,387 \cdot 10^{-5}$	-5,42				
4	0,374	-0,43	$0,382 \cdot 10^{-3}$	-3,42	$0,38 \cdot 10^{-7}$	-7,42				

TABLA IV-10'

$C_{Ni^{2+}} = 0,125 \text{ g/l}$

P_{SCN^-}	$[Ni^{2+}]$	$lg[Ni^{2+}]$	$[Ni(SCN)^+]$	$lg[Ni(SCN)^+]$	$[Ni(SCN)_2]$	$lg[Ni(SCN)_2]$	$[Ni(SCN)_3]$	$lg[Ni(SCN)_3]$
-1,5	$0,588 \cdot 10^{-7}$	-7,23	$0,2812 \cdot 10^{-4}$	-4,55	$2,56 \cdot 10^{-3}$	-2,59	$1,20 \cdot 10^{-1}$	-0,92
1	$1,75 \cdot 10^{-6}$	-5,66	$0,265 \cdot 10^{-3}$	-3,58	$0,764 \cdot 10^{-2}$	-2,12	$1,13 \cdot 10^{-1}$	-0,95
-0,5	$0,457 \cdot 10^{-4}$	-4,32	$0,2275 \cdot 10^{-2}$	-2,64	$2,07 \cdot 10^{-2}$	-1,68	$0,969 \cdot 10^{-1}$	-1,01
0	$1,005 \cdot 10^{-3}$	-3,0	$0,152 \cdot 10^{-1}$	-1,82	$4,38 \cdot 10^{-2}$	-1,36	$0,648 \cdot 10^{-1}$	-1,19
0,5	$1,026 \cdot 10^{-2}$	-2,09	$4,90 \cdot 10^{-2}$	-1,31	$0,324 \cdot 10^{-1}$	-1,49	$0,09 \cdot 10^{-2}$	-1,68
1	$4,15 \cdot 10^{-2}$	-1,38	$6,27 \cdot 10^{-2}$	-1,20	$1,81 \cdot 10^{-2}$	-1,76	$0,267 \cdot 10^{-2}$	-2,57
2	$10,82 \cdot 10^{-2}$	-0,97	$1,636 \cdot 10^{-2}$	-1,79	$0,472 \cdot 10^{-3}$	-3,33	$6,98 \cdot 10^{-6}$	-5,16
3	$12,32 \cdot 10^{-2}$	-0,91	$0,186 \cdot 10^{-2}$	-2,73	$5,37 \cdot 10^{-6}$	-5,27	$7,94 \cdot 10^{-9}$	-8,10
4	$12,48 \cdot 10^{-2}$	-0,90	$0,189 \cdot 10^{-3}$	-3,72	$5,37 \cdot 10^{-8}$	-7,27		
5	$12,50 \cdot 10^{-2}$	-0,90	$0,189 \cdot 10^{-4}$	-4,72				

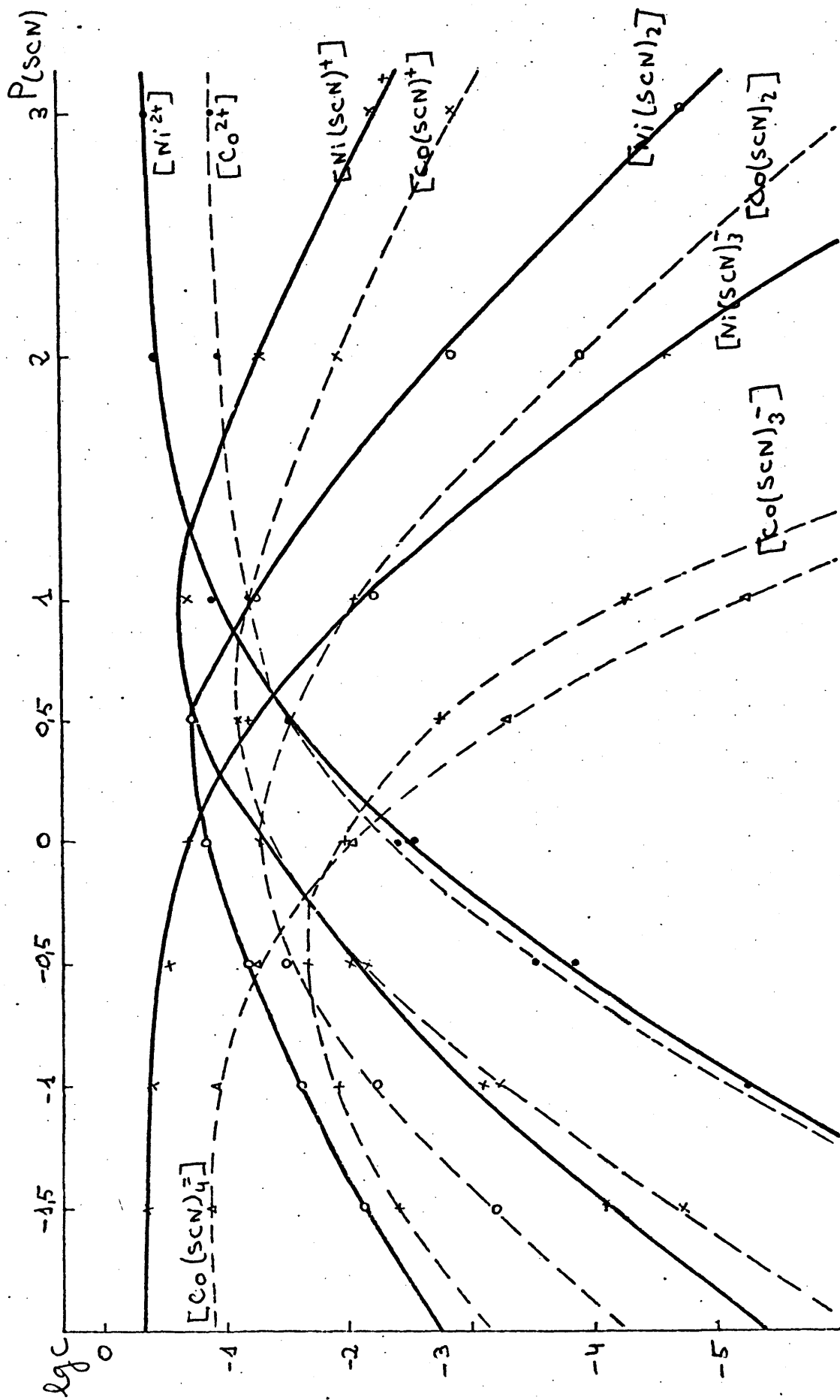


fig. 4-1

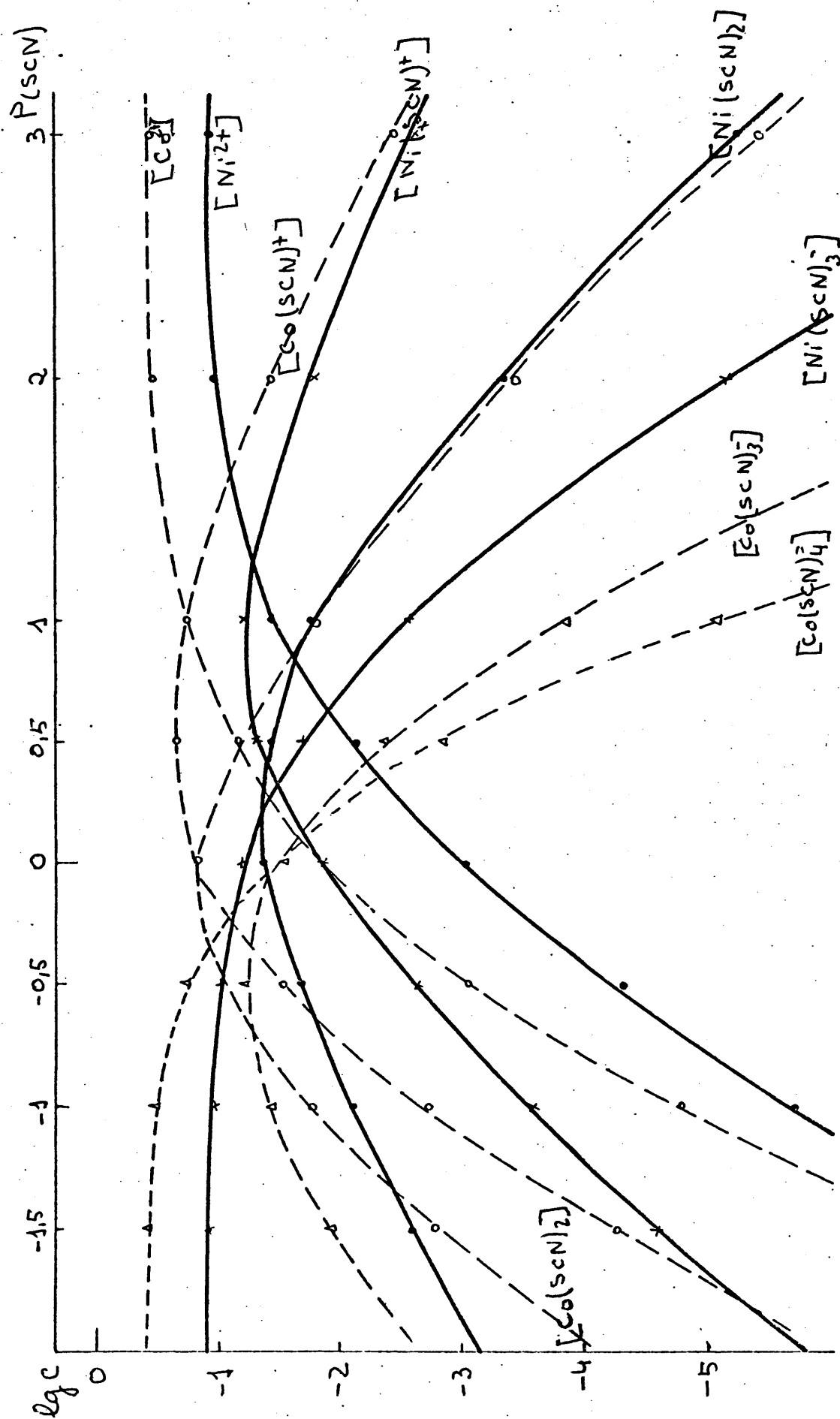


Fig. 4-2

TABLA IV-11

Preparación	%NaOH	C _{SCN⁻}	C _{Ni²⁺}	C _{Co²⁺}
<u>0,4N</u>				
25%Co ²⁺	25,0	0,2983	0,0783	0,0288
75%Ni ²⁺	50,0	0,2206	0,0289	0,0144
50%Co ³⁺	25,0	0,2931	0,0477	0,0594
50%Ni ²⁺	50,0	0,2241	0,0136	0,0322
75%Co ²⁺	25,0	0,2931	0,0289	0,0781
25%Ni ²⁺	50,0	0,2206	0,0145	0,0295
<u>0,7N</u>				
25%Co ²⁺	25,0	0,5120	0,1362	0,0492
75%Ni ²⁺	50,0	0,3879	0,528	0,0254
50%Co ²⁺	25,0	0,5000	0,0817	0,1035
50%Ni ⁺	50,0	0,3793	0,0180	0,0610
75%Co ²⁺	25,0	0,5172	0,0561	0,1357
25%Ni ²⁺	50,0	0,3879	0,0271	0,0509
<u>1N</u>				
25%Co ²⁺	25,0	0,7300	0,1941	0,0721
75%Ni ²⁺	50,0	0,5500	0,0732	0,0381
50%Co ²⁺	25,0	0,7327	0,1158	0,1510
50%Ni ²⁺	50,0	0,5551	0,0298	0,0814
75%Co ²⁺	25,0	0,7344	0,0732	0,1942
25%Ni ²⁺	50,0	0,5551	0,0387	0,0723

TABLA IV-12

Preparación	%NaOH	$[SCN^-]$	$[Ni^{2+}]$	$[Co^{2+}]$
<u>0,4N</u>				
25%Co ²⁺	25,0	0,1778	0,0144	0,0091
75%Ni ²⁺	50,0	0,1792	0,0053	0,0045
50%Co ²⁺	25,0	0,1885	0,0082	0,0180
50%Ni ²⁺	50,0	0,1859	0,0024	0,0098
75%Co ²⁺	25,0	0,1949	0,0048	0,023
25%Ni ²⁺	50,0	0,1849	0,0026	0,0091
<u>0,7N</u>				
25%Co ²⁺	25,0	0,2615	0,0150	0,0111
75%Ni ²⁺	50,0	0,2809	0,0052	0,0054
50%Co ²⁺	25,0	0,2673	0,0094	0,0229
50%Ni ²⁺	50,0	0,2899	0,0017	0,0125
75%Co ²⁺	25,0	0,2928	0,0052	0,0275
25%Ni ²⁺	50,0	0,2935	0,0025	0,0103
<u>1N</u>				
25%Co ²⁺	25,0	0,3298	0,0149	0,0129
75%Ni ²⁺	50,0	0,3765	0,0045	0,0059
50%Co ²⁺	25,0	0,3656	0,0075	0,0242
50%Ni ²⁺	50,0	0,4073	0,0016	0,0116
75%Co ²⁺	25,0	0,3873	0,0043	0,0292
25%Ni ²⁺	50,0	0,4012	0,0021	0,0104

IV-3 CALCULO DEL PRODUCTO DE SOLUBILIDAD

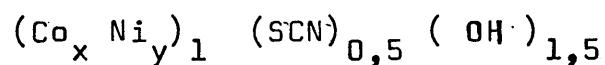
Para el cálculo de esta constante en los hidroxitiocianatos mixtos, se han elegido al igual que en las simples las concentraciones 0,4, 0,7 y 1N, mezcladas en las proporciones 25% Co^{2+} - 75% Ni^{2+} , 50 Co^{2+} - 50 Ni^{2+} y 75 Co^{2+} - 25 Ni^{2+} , si bien se han elegido únicamente los dos porcentajes de NaOH, 25% y 50% donde aparecen las hidroxisales mixtas como fases puras.

Las concentraciones reales de los cationes y el anión ya han sido calculadas (tabla IV-12) y con ellas y por aplicación de las ecuaciones citadas en el capítulo III se calculan las restantes concentraciones de las especies químicas presentes en las aguas madres. La tabla IV-13 expone todos los resultados obtenidos, indicando asimismo los valores de $[\text{Na}^+]$ encontrados en las correspondientes aguas madres.

Las fuerzas iónicas y los factores de actividad se han calculado de forma análoga, que en III-4.

En la tabla III-14 se recopilan los valores de I , las concentraciones reales de los iones presentes en la fórmula del compuesto, sus factores de actividad, y se indican también los valores de $[\text{OH}^-]$ calculados de las medidas de los pH en las aguas madres correspondientes.

La formula general de los hidroxitiocianatos mixtos es:



donde $x+y = 1$. Su producto de solubilidad vendrá dado por:

$$P_s = (\gamma_{\text{SCN}^-} f_{\text{SCN}^-})^{0,5} (\gamma_{\text{Ni}^{++}} \gamma_{\text{Co}^{++}} f_{\text{Me}^{++}})^{1,5} \gamma_{\text{OH}^-}^{1,5}$$

En la Tabla IV-14 se indican los valores de esta cte. para cada caso.

Como puede observarse dichos valores son ligeramente menores que los correspondientes a los de los hidroxitiocianatos simples de Co y de Ni, lo que corrobora que el precipitado obtenido es un hidroxitiocianato mixto de Co y Ni.

TABLA IV-13

Co Ni	no α	$[Na^+]$	O_{SCN^-}	$[SCN^-]$	$O_{Ni^{2+}}$	$[Ni^{2+}]$	$O_{Co^{2+}}$	$[Co^{2+}]$	$[Ni(SCN)^+]$	$[Co(SCN)^+]$	$[Ni(SCN)_3]$	$[Co(SCN)_3]$	$[Co(SCN)_4^{2-}]$
25 75	0,4 25	0,08	0,2913	0,1778	0,0783	0,0144	0,0288	0,0091	0,0387	5,22.10 ⁻³	0,0166	1,046.10 ⁻⁴	1,86.10 ⁻⁵
25 75	0,4 50	0,133	0,2206	0,1792	0,0289	0,0053	0,0144	0,0045	0,0144	1,96.10 ⁻³	8,25.10 ⁻³	5,29.10 ⁻⁵	9,48.10 ⁻⁶
50 50	0,4 25	0,08	0,2931	0,1885	0,0477	0,0082	0,0594	0,0180	0,0234	3,54.10 ⁻³	0,0347	2,46.10 ⁻⁴	4,64.10 ⁻⁵
50 50	0,4 50	0,133	0,2241	0,1859	0,0136	0,0024	0,0322	0,0098	0,0067	9,94.10 ⁻⁴	0,0186	1,287.10 ⁻⁴	2,38.10 ⁻⁵
75 25	0,4 25	0,08	0,2931	0,1949	0,0289	0,0048	0,0781	0,0230	0,0142	2,29.10 ⁻³	0,0458	3,48.10 ⁻⁴	6,77.10 ⁻⁵
75 25	0,4 50	0,133	0,2206	0,1839	0,0145	0,0026	0,0235	0,0091	0,0007	1,04.10 ⁻³	0,0171	1,158.10 ⁻⁴	2,12.10 ⁻⁵
25 75	0,7 25	0,14	0,5120	0,2615	0,1362	0,0150	0,0492	0,0111	0,0593	0,0173	0,0297	4,065.10 ⁻⁴	1,06.10 ⁻⁴
25 75	0,7 50	0,233	0,3879	0,2809	0,0528	0,0052	0,0254	0,0054	0,0221	7,41.10 ⁻³	0,0155	2,44.10 ⁻⁴	6,87.10 ⁻⁵
50 50	0,7 25	0,14	0,5000	0,2673	0,0817	0,0094	0,1035	0,0229	0,0380	0,0116	0,0626	8,95.10 ⁻⁴	2,39.10 ⁻⁴
50 50	0,7 50	0,233	0,3793	0,2899	0,0180	0,0017	0,061	0,0125	0,0075	2,67.10 ⁻³	0,0371	6,24.10 ⁻⁴	1,81.10 ⁻⁴
25 25	0,7 25	0,14	0,5172	0,2928	0,0561	0,0052	0,1357	0,0275	0,0230	8,42.10 ⁻³	0,0824	1,41.10 ⁻³	4,13.10 ⁻⁴
75 25	0,7 50	0,233	0,3879	0,2935	0,0271	0,0025	0,0509	0,0103	0,0111	4,08.10 ⁻³	0,0309	5,33.10 ⁻⁴	1,56.10 ⁻⁴
25 75	1 25	0,2	0,7300	0,3298	0,1941	0,0149	0,0721	0,0129	0,0743	0,0345	0,0435	9,47.10 ⁻⁴	3,11.10 ⁻⁴
25 75	1 50	0,333	0,5500	0,3765	0,0732	0,0045	0,0381	0,0059	0,0256	0,0155	0,0227	6,45.10 ⁻⁴	2,41.10 ⁻⁴
50 50	1 25	0,2	0,7327	0,3656	0,1558	0,0075	0,1510	0,0242	0,0415	0,0236	0,0905	2,42.10 ⁻³	8,81.10 ⁻⁴
50 50	1 50	0,333	0,5551	0,4073	0,0298	0,0016	0,0841	0,0116	0,0098	6,97.10 ⁻³	0,0483	1,60.10 ⁻³	6,52.10 ⁻⁴
75 25	1 25	0,2	0,7344	0,3873	0,0732	0,0043	0,1942	0,0292	0,0252	0,0161	0,1156	3,47.10 ⁻³	1,34.10 ⁻⁴
75 25	1 50	0,333	0,5551	0,4012	0,0387	0,0021	0,0723	0,0104	0,0127	8,75.10 ⁻³	0,0427	1,37.10 ⁻³	5,51.10 ⁻⁴

TABELA IV-14

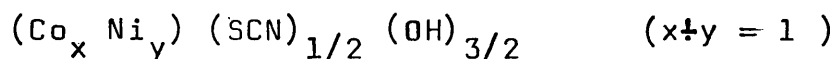
Co N ₁	no α	I	ϵ_{SCN^-}	$\epsilon_{\text{N}_1^{++}}$	$\epsilon_{\text{O}^{++}}$	ϵ_{SCN^-}	$\epsilon_{\text{N}_1^{++}}$	$\epsilon_{\text{OH}^-}^{1,5}$	PS
25 75	0,4 25	0,2062	0,17778	0,0144	0,0091	0,7279	0,2806	$2,36 \cdot 10^{-11}$	$3,11 \cdot 10^{-14}$
25 75	0,4 50	0,1879	0,1792	0,0053	0,0045	0,7333	0,2890	$5,62 \cdot 10^{-11}$	$3,81 \cdot 10^{-14}$
50 50	0,4 25	0,2177	0,1885	0,0082	0,0180	0,7247	0,2759	$2,75 \cdot 10^{-11}$	$3,11 \cdot 10^{-14}$
50 50	0,4 50	0,1971	0,1859	0,0024	0,0098	0,7299	0,2846	$7,08 \cdot 10^{-11}$	$3,10 \cdot 10^{-14}$
75 25	0,4 25	0,2245	0,1949	0,0048	0,0230	0,7231	0,2734	$1,85 \cdot 10^{-11}$	$3,11 \cdot 10^{-14}$
75 25	0,4 50	0,1914	0,1839	0,0026	0,0091	0,7321	0,2873	$1,20 \cdot 10^{-11}$	$3,03 \cdot 10^{-14}$
25 75	0,7 25	0,3065	0,2615	0,0150	0,0111	0,7076	0,2507	$5,24 \cdot 10^{-12}$	$3,15 \cdot 10^{-14}$
25 75	0,7 50	0,3008	0,2809	0,0052	0,0054	0,7085	0,2520	$1,35 \cdot 10^{-11}$	$3,14 \cdot 10^{-14}$
50 50	0,7 25	0,3252	0,2673	0,0094	0,0229	0,7050	0,2471	$5,37 \cdot 10^{-12}$	$3,09 \cdot 10^{-14}$
50 50	0,7 50	0,3141	0,2899	0,0027	0,0125	0,7066	0,2493	$1,98 \cdot 10^{-11}$	$3,15 \cdot 10^{-14}$
75 25	0,7 25	0,3402	0,2928	0,0052	0,0275	0,7032	0,2445	$1,45 \cdot 10^{-11}$	$3,17 \cdot 10^{-14}$
75 25	0,7 50	0,3124	0,2935	0,0025	0,0103	0,7068	0,2496	$3,50 \cdot 10^{-11}$	$3,09 \cdot 10^{-14}$
25 75	1 25	0,3077	0,3298	0,0149	0,0129	0,7074	0,2505	$1,77 \cdot 10^{-11}$	$3,09 \cdot 10^{-14}$
25 75	1 50	0,4082	0,3765	0,0045	0,0059	0,6967	0,2358	$5,58 \cdot 10^{-11}$	$3,19 \cdot 10^{-14}$
50 50	1 25	0,4269	0,3656	0,0075	0,0242	0,6955	0,2340	$2,31 \cdot 10^{-11}$	$3,14 \cdot 10^{-14}$
50 50	1 50	0,4312	0,4073	0,0016	0,0116	0,6953	0,2336	$7,29 \cdot 10^{-11}$	$3,09 \cdot 10^{-14}$
75 25	1 25	0,4435	0,3873	0,0043	0,0292	0,6945	0,2327	$1,26 \cdot 10^{-11}$	$3,04 \cdot 10^{-14}$
75 25	1 50	0,4259	0,4012	0,0021	0,0104	0,6956	0,2341	$3,44 \cdot 10^{-11}$	$3,19 \cdot 10^{-14}$

IV- 4 CALCULO DE LAS PRINCIPALES FUNCIONES TERMODINAMICAS.

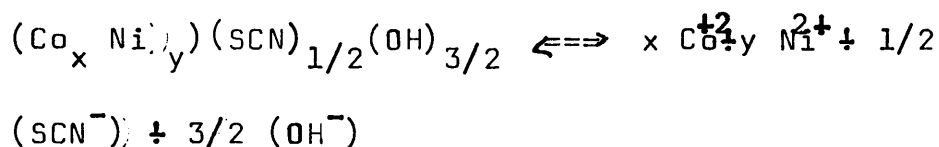
a) Calculo de la energía libre standard de la reacción.

El potencial isobárico standard de la reacción que se produce al disolverse un compuesto químico, como ya se ha indicado en el capítulo III, viene dado por la expresión $\Delta G^0 = -RT \ln K$, aplicando esta ecuación se obtienen los valores expresados en la Tabla IV-15.

Si consideramos que la hidroxisal mixta tiene de fórmula



y que en el medio acuoso se ha establecido el equilibrio



se cumple:

$$\Delta G^0 = x \Delta G^0_f (Co^{2+}) + y \Delta G^0_f (Ni^{2+}) + 1/2 \Delta G^0_f (SCN^-) + 3/2 \Delta G^0_f (OH^-) - \Delta G^0_f (Co_x Ni_y) (SCN)_{1/2} (OH)_{3/2}.$$

En esta expresión se conocen x e y así como:

$$\Delta G^{\circ}f (Co^{2+}) = - 12,8 \text{ K cal/mol}$$

$$\Delta G^{\circ}f (Ni^{2+}) = - 11,53 \text{ Kcal/mol}$$

$$\Delta G^{\circ}f (SCN^{-}) = 21,20 \text{ Kcal/mol}$$

$$\Delta G^{\circ}f (OH^{-}) = - 37,60 \text{ Kcal/mol}$$

Los valores correspondientes de x e y vienen dados en las Tablas IV-6, IV-7 y IV-8. A partir de estos datos deducimos los valores que en cada caso toma $\Delta G^{\circ}f [-(Co_x Ni_y) (SCN)_{1/2} (OH)_{3/2}]$, valores que aparecen en la Tabla IV-15.

b) Calculo de la Entropía

En este caso, y habida cuenta que las entropías son aditivas, tendremos:

$$S^{\circ}(Co_x Ni_y) (SCN)_{1/2} (OH)_{3/2} = x S^{\circ}(Co (SCN)_{1/2} (OH)_{3/2}) + y S^{\circ}(Ni (SCN)_{1/2} (OH)_{3/2}).$$

Como las entropías de las hidroxisales simples nos son conocidas y valen:

$$S^{\circ} (Co (SCN)_{1/2} (OH)_{3/2}) = 22,95 \quad \text{cal/}^{\circ}\text{K mol}$$

$$S^{\circ} (Ni(SCN)_{1/2} (OH)_{3/2}) = 22,85 \quad \text{cal/}^{\circ}\text{K mol}$$

Obtendremos para cada caso la entropía de la hidroxisal mixta: sus valores quedan expresados en dicha tabla IV-15.

Cuando se alcanza el equilibrio químico de la reacción también se cumple:

$$\Delta S^0 = x S^0 (\text{Co}^{2+}) + y S^0 (\text{Ni}^{2+}) + 1/2 S^0 (\text{SCN}^-) + 3/2 S^0 (\text{OH})^- - S^0 \left[(\text{Co}_x \text{Ni}_y) (\text{SCN})_{1/2} (\text{OH})_{3/2} \right]$$

Conocemos

$$S^0 (\text{Co}^{2+}) = - 27 \text{ cal/}^{\circ}\text{Kmol}$$

$$S^0 (\text{Ni}^{2+}) = - 23,85 \text{ cal/}^{\circ}\text{Kmol}$$

$$S^0 (\text{SCN}^-) = 36 \text{ cal/}^{\circ}\text{Kmol}$$

$$S^0 (\text{OH}^-) = - 25,6 \text{ cal/}^{\circ}\text{Kmol}$$

Utilizando los valores de x e y, para cada caso se obtiene ΔS^0 para la reacción de obtención de cada hidroxisal cuyos valores expresamos en la Tabla IV-15

c) Calculo de la entalpía

La entalpía o energía total del sistema se relaciona con la energía libre y la entropía por la fórmula de Gibbs.

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0$$

en donde ΔG^0 y ΔS^0 ya han sido determinados para cada caso.

Obtenemos la serie de valores de ΔH^0 que se expresan en la Tabla IV-15

Como en el equilibrio químico se cumple:

$$\Delta H^{\circ} = x \Delta H^{\circ}_f(\text{Co}^{2+}) + y \Delta H^{\circ}_f(\text{Ni}^{2+}) + 1/2 \Delta H^{\circ}_f(\text{SCN}^{-}) + \\ + 3/2 \Delta H^{\circ}_f(\text{OH}^{-}) - \Delta H^{\circ}_f[\text{(Co}_x\text{Ni}_y\text{)(SCN)}_{1/2}\text{(OH)}_{3/2}]$$

$$\Delta H^{\circ}_f(\text{Co}^{2+}) = - 14,2 \text{ Kcal/mol}$$

$$\Delta H^{\circ}_f(\text{Ni}^{2+}) = - 11,45 \text{ Kcal/mol}$$

$$\Delta H^{\circ}_f(\text{SCN}^{-}) = 17,20 \text{ Kcal/mol}$$

$$\Delta H^{\circ}_f(\text{OH}^{-}) = - 54,96 \text{ Kcal/mol}$$

A partir de aquí se obtienen las series de valores que, para cada caso, expresamos en la Tabla IV-15. En la misma puede observarse que los valores de ΔG° son ligeramente superiores que los correspondientes a las hidroxisales simples de Niquel y Cobalto. Esto se encuentra vinculado con el hecho de que al ser el producto de solubilidad de la hidroxisal mixta ligeramente inferior a cualquiera de las simples, se produce la precipitación preferente de la mixta con respecto a las de Ni y Co aisladamente consideradas.

TABLA IV-15

Funciones Termodinámicas de

 $\text{[Co}_x\text{Ni}_{1-y}\text{] (SCN)}_{0,5}(\text{OH})_{1,5}$

Co Ni	no α	ΔG° Kcal/mol	$\Delta G^\circ f$ Kcal/mol	ΔH° Kcal/mol	$\Delta H^\circ f$ Kcal/mol	ΔH° cal/°K mol	S° cal/°K mol
25 75	0,4 25	18,42	-76,02	8,54	-94,41	-33,16	22,87
25 75	0,4 50	18,44	-76,04	8,55	-94,44	-33,18	22,87
50 50	0,4 25	18,42	-76,23	8,37	-94,71	-33,72	22,89
50 50	0,4 50	18,42	-76,26	8,49	-94,87	-33,32	22,89
75 25	0,4 25	18,42	-76,78	7,98	-95,43	-35,03	22,93
75 25	0,4 50	18,43	-76,75	7,98	-95,43	-35,02	22,93
25 75	0,7 25	18,41	-76,02	8,52	-94,42	-33,19	22,87
25 75	0,7 50	18,41	-76,01	8,53	-94,40	-33,17	22,87
50 50	0,7 25	18,42	-76,24	8,37	-94,72	-33,73	22,89
50 50	0,7 50	18,41	-76,20	8,38	-94,67	-33,67	22,88
75 25	0,7 25	18,41	-76,76	7,96	-95,45	-35,08	22,93
75 25	0,7 50	18,42	-76,76	7,97	-95,45	-35,07	22,93
25 75	1 25	18,42	-76,01	8,55	-94,41	-33,13	22,85
25 75	1 50	18,40	-75,99	8,52	-94,38	-33,14	22,187
50 50	1 50	18,42	-76,24	8,37	-94,71	-33,73	22,89
75 25	1 25	18,43	-76,59	7,98	-95,46	-35,08	22,93
75 25	1 50	18,40	-76,74	7,95	-95,44	-35,08	22,93

·V· COMPORTAMIENTO TERMICO

V. COMPORTAMIENTO TERMICO

V-1 Introducción

Se nos impuso, finalmente, la necesidad de estudiar el comportamiento que tienen el $(\text{SCN})_2\text{Ni}$ y el $(\text{SCN})_2\text{Co}$ ante los tratamientos térmicos como paso previo para realizar una investigación análoga tanto en los hidroxitiocianatos simples como en los mixtos de Ni y - Co.

A su vez el conocimiento de la descomposición térmica de estos últimos ha constituido una etapa preliminar para el estudio de los óxidos mixtos encontrados por nosotros.

Se ha operado con dos termobalanzas. El estudio de las sales simples se realizó en una Mettler que permite hacer simultáneamente termogravimetría diferencial y análisis térmico diferencial. El estudio de las hidroxisales simples y mixtas se realizó en una termobalanza Chyo de análogas características a la Mettler.

a) Las condiciones en que hemos operado con la Mettler han sido:

flujo: 12 cc/ min.

Velocidad de calentamiento: 8 °C/min.

Velocidad del papel: 6 pulg/hora.

margen del ATG: 1000 mg.

margen del ATD: 200 mV

sustancia de referencia: Al_2O_3 .

b)) Las condiciones operatorias de la Chyo fueron:

flujo: 0,5 L/min.

velocidad de calentamiento: 5 °C/min.

velocidad del papel: 50 mm/hora.

margen del ATG: 100 mg.

margen del ATD: 100 mV

sustancia de referencia: Al_2O_3 .

V.2 TIOCIANATO DE Ni

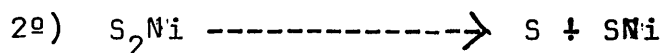
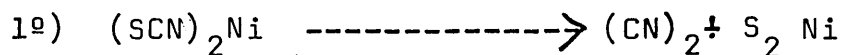
Se partió de una muestra que pesaba 0,3527 gramos operando en atmosfera inerte con un intervalo de temperaturas de 0 a 700°C. En la figura 5-1, tenemos la gráfica correspondiente a esta descomposición térmica. Puede observarse que:

1º) Aproximadamente a 200°C hay una pequeña pérdida del agua retenida como agua de humidificación, practicamente no la acusa el ATD, por lo que no la tenemos en cuenta.

2º) En el intervalo de 300º a 500ºC hay un escalón que se corresponde con una pérdida de 0,10 gramos y el ATD acusa un pico endotérmico. Esta pérdida, para un mol de $(\text{SCN})_2\text{Ni}$ (174,71 gr) equivale a 52,0 gr. de pérdida, quedándonos una sustancia de Pm 122,71 gr.

3º) Entre 500º y 700ºC aparece otro escalón, con una pérdida de peso para la muestra empleada de 0,07 gr que, por mol de $(\text{SCN})_2\text{Ni}$, equivale a una pérdida de 32 gr. El ATD nos muestra otro pico endotérmico.

Prescindiendo de la humidificación, las posibles reacciones que han tenido lugar son:



En la 1ª reacción, dado que el $(\text{CN})_2$ es gaseoso, se produce una pérdida de peso de 52 gr. por cada 174,71 gr. de partida.

En la 2ª reacción se produce una pérdida de peso de 32 gr. que se corresponden con un átomo gr. de S.

Los supuestos anteriores se han comprobado por diagramas de rayos X cuyas lecturas aparecen en la Tabla V-1, en ella aparecen también las correspondientes fichas de ASTM usadas para dicha comprobación.

Como se puede observar el diagrama de R-X realizado con el residuo de la muestra a 700°C concuerda bastante bien con el diagrama del NiS (estructura romboedrica) que nos da la ficha de ASTM 12-41. Este NiS es estable hasta 990°C en que funde (V-1), (V-2), (V-4).

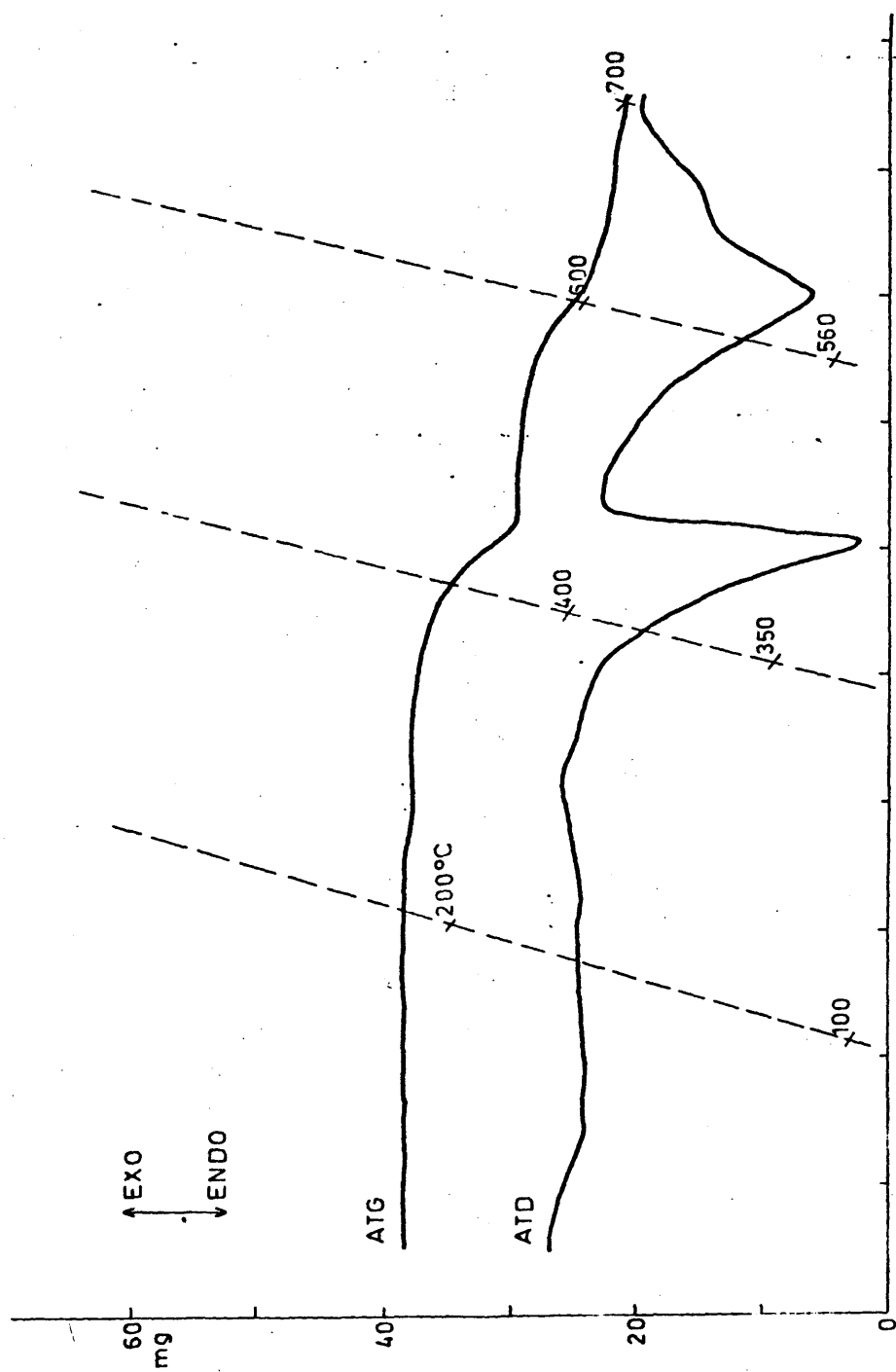


Figura 5-1

TABLA V-1

NiS ₂		NiS		Residuo de		Residuo de	
Ficha ASTM 11-99		Ficha ASTM 12-41		(SCN) ₂ Ni a 500°C		(SCN) ₂ Ni a 700°C	
d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀
3,27	20	4,81	60	3,261	M	4,89	M
2,83	100	2,946	40	3,838	PF	4,09	M
2,54	40	2,777	100	2,551	M	3,22	d
2,32	40	2,513	65	2,380	M	2,954	M
2,0	50	2,406	12	2,07	M	2,80	PF
1,892	50	2,228	55	1,85	d	2,56	M
1,707	80	1,863	95	1,74	P	2,38	d
1,634	20	1,818	45	1,65	M	2,18	d
1,540	30	1,7372	40	1,55	M	2,08	md
1,514	30	1,6340	18	1,49	d	1,901	P
1,357	10	1,6037	35	1,35	d	1,823	M
1,336	5	1,5470	25			1,790	M
1,304	20	1,3934	8			1,70	M
1,268	20	1,3343	4			1,650	M
1,234	20	1,3008	10				
1,208	10	1,2560	8				
1,158	30	1,2023	6				
1,133	5	57333	4				
1,131	5						

V-3 TIOCIANATO DE COBALTO

Se operó en atmósfera inerte de N_2 con un intervalo de temperaturas de $0^\circ C$ a $800^\circ C$. La muestra inicial dió una pesada de 0,3463 gr.

En la figura 5-2 se representa la gráfica de la descomposición térmica. En ella vemos que:

1º) Aparece una primera pérdida de peso en el intervalo comprendido entre $50^\circ C$ y $150^\circ C$ que origina en el ATD dos picos endotérmicos los cuales se corresponden con la pérdida de tres moléculas de H_2O como ha demostrado recientemente A. Guerrero (I-6). En nuestro experimento la pérdida de agua de la muestra es de 0,0812 grs. que para un mol de tiocianato de partida - equivale a 54 gr; es decir a las tres moléculas de agua.

2º) En el intervalo comprendido entre $150^\circ C$ y $350^\circ C$ aparece un tramo horizontal en el que se conserva - inalterado el producto anhidro.

3º) Entre $350^\circ C$ y $550^\circ C$ aproximadamente, se produce una pérdida de peso de 0,079 grs. en la muestra, lo cual implica una pérdida de 52 grs. por mol de partida. En el ATD se observa un pico endotérmico seguido de otro exotérmico.

La pérdida de 52 grs. solamente puede corresponder a la formación de $(\text{CN})_2$ que se desprende; debe quedar entonces S_2Co . Esto último se ha podido comprobar mediante el análisis roentgenográfico de la sustancia residual a 500°C .

4º) Desde 550°C hasta los 800°C ocurre una nueva pérdida de peso y se produce un pico exotérmico en el ATD. Como quiera que para este escalón la pérdida de peso en la muestra es de 0,05 gr. debe corresponder a cada mol inicial 32 gr. de pérdida. Esta pérdida puede interpretarse como el paso del di al monosulfuro, y en efecto así se ha comprobado por rayos-X, La última sustancia obtenida según nuestros cálculos debe tener peso molecular 90,93 coincidente con el peso molecular de SCo (V-1) (V-2) (V-4).

Las lecturas de los residuos a 500°C y 800°C así como las fichas ASTM del S_2Co y SCo figuran en la Tabla V-2.

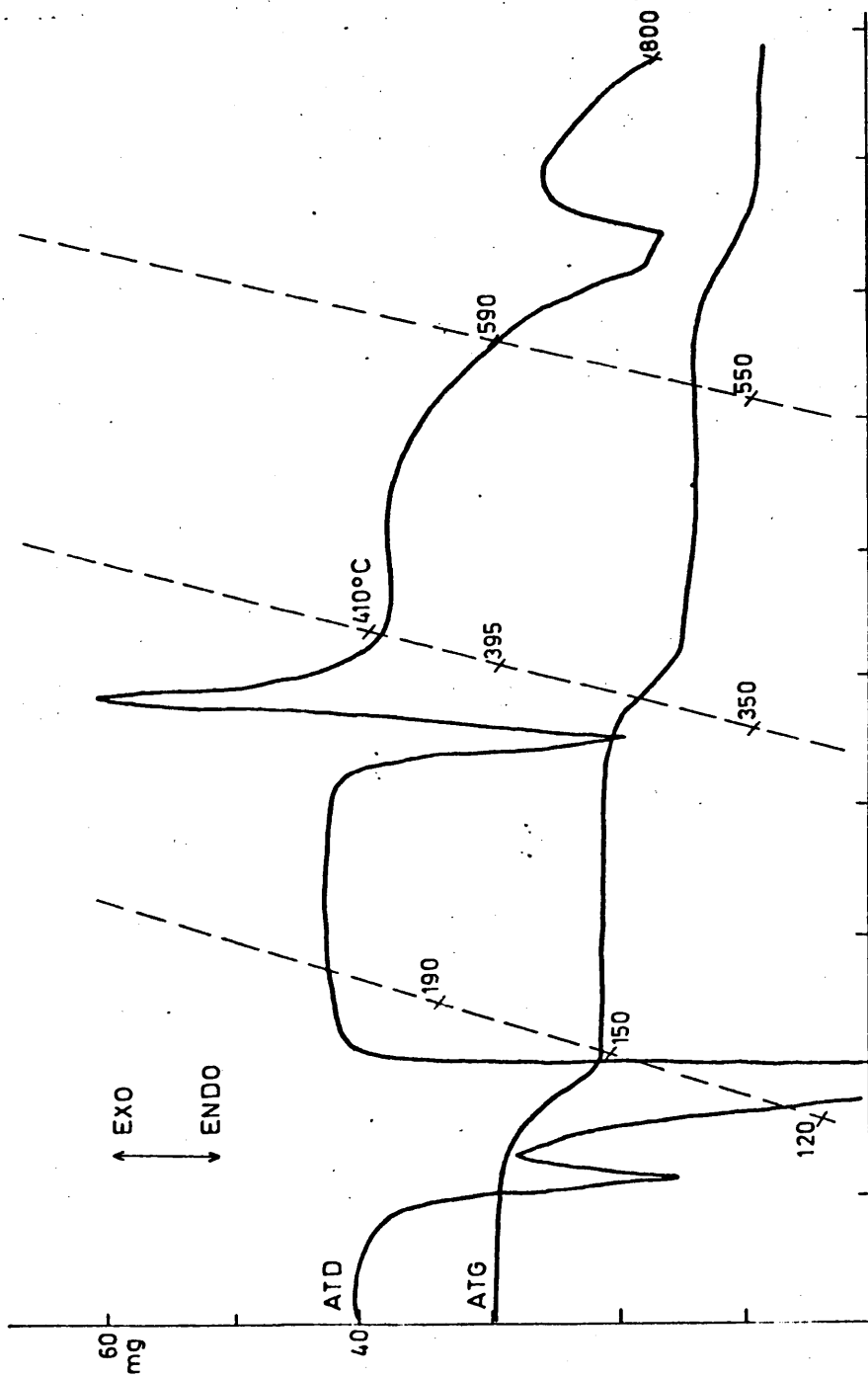


Figura 5-2

TABLA V-2

S ₂ Co		SCo		Residuo de Co(SCN) ₂ ·3H ₂ O a 500°C		Residuo de Co(SCN) ₂ ·3H ₂ O a 500 °C	
Ficha ASTM 19-362	d(Å) I/I ₀	Ficha ASTM 19-365	d(Å) I/I ₀	d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀
3,20	10	2,931	20	3,23	M	2,9663	M
2,767	70	2,543	20	2,8043	P	2,5363	M
2,481	35	1,945	100	2,4552	M	1,9338	PP
2,238	35	1,694	35	2,2351	M	1,6753	M
1,963	35	1,495	10	1,9790	M	1,4958	d
1,670	100	1,467	5	1,6753	PP	1,4090	d
1,599	10	1,412	10	1,5864	d	1,3011	d
1,536	20	1,299	10	1,5390	m	1,2793	M
1,480	35	1,276	20	1,4785	M	1,035	d
1,344	5	1,200	5	1,3027	d	1,030	M
1,302	5	1,189	10	1,2762	m	1,017	P
1,269	20	1,118	5	1,198	m	.953	m
1,238	20	1,108	5	1,0632	P		
1,208	20	1,083	10	1,0277	M		
1,191	5	1,030	55	1,030	m		
1,106	5	1,019	55				
1,063	100	.977	20				
1,028	35						
1,011	20						

V-4. HIDROXITIOCIANATO DE Ni

La descomposición térmica de esta sustancia se ha realizado al aire y en atmósfera inerte (N_2).

a) Descomposición al aire

La muestra de partida pesaba 0,092 gr; el intervalo de temperaturas fué de 0 a 1000°C. El proceso de descomposición térmica puede seguirse en la figura 5-3a. En ella observamos lo siguiente:

1º) A 350°C se produce una pérdida brusca de peso, parte del cual se recupera hacia los 450°C. En el ATD se producen dos picos exotermicos a lo largo de este último intervalo parcial.

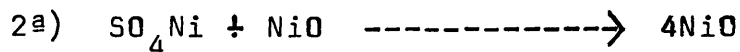
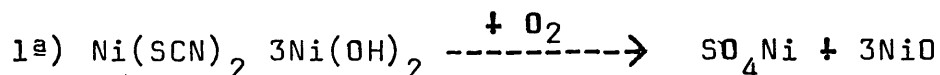
2º) Posteriormente, alrededor de 750°C, se inicia una nueva descomposición térmica, hasta que superados los 850°C vuelve a estabilizarse el peso en el ATD, - alrededor de los 820°C encontramos un pico endotérmico.

Los cálculos termogravimétricos nos indican que en el intervalo 350°C-450°C aparece una pérdida de peso de 0,015 gr. para la muestra inicial de 0,092 gr. Esto equivale para un mol de $Ni(SCN)_2 \cdot 3Ni(OH)_2$

(452,84 gr) a una pérdida de 73,83 gr. con lo que quedaría una o varias sustancias cuya suma de moléculas - gramo totalizan 379,0 gr.

Posteriormente en el intervalo de 700°C-1000°C se produce una pérdida de 0,016 gr. con una muestra intermedia de 0,077 gr; referidas estas cifras a los 379 gr. (suma de pesos moleculares de los productos intermedios), se deducen la pérdida de 78,75 gr. y la permanencia de 300,26 gr.

Si consideramos las reacciones:



Respecto a la 1ª reacción puede comprobarse que 1 mol de SO_4Ni (154,71 g) sumado con tres moles de NiO (225,137 gr) nos dan 378,84 gr. de residuo, valor que concuerda con los 379,0 gr. deducidos del análisis termogravimétrico.

Por otra parte, en la 2ª reacción tenemos que 4 moles de NiO pesan 298,84 gr. y esta cifra es muy similar a los 300,26 gr, deducidos de la termobalanza.

La interpretación anterior ha sido comprobada

por diagramas de Rayos X, cuyas lecturas a 500°C y 850°C se comparan en la Tabla V-3a con las fichas ASTM del NiO y SO_4Ni . (V-2) (V-3) (V-4)

b) Descomposición en atmósfera inerte

Se utilizó N_2 . La muestra inicial pesaba 0,121 grs.; el intervalo de temperatura fué entre 0°C y 1200°C. En la figura 5-3b aparece la correspondiente descomposición térmica. En ella observamos:

1º) A 250°C aproximadamente se produce una pérdida de peso de 0,028 grs, que se corresponde en el ATD con un pico exotérmico seguido de otro endotérmico.

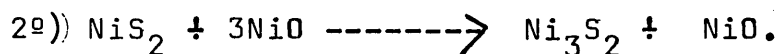
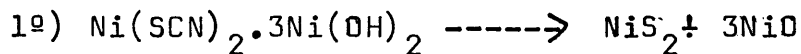
2º) Pasados los 750°C se inicia una lenta pérdida de peso que alcanza en total 0,09 gr. luego se estabiliza a 1200°C aproximadamente. En las proximidades de 1000°C el ATD nos da un nuevo pico exotérmico.

Los cálculos termogravimétricos nos indican que en el primer escalón cada mol de $\text{Ni}(\text{SCN})_2 \cdot 3\text{Ni}(\text{OH})_2$ (452,84 grs.) pierde 105,54 grs. Las sustancias remanentes se identificaron por rayos X como S_2Ni (Peso molecular 122,71) y NiO (P. Molecular 74,71). La única combinación posible es la de que exista una molécula -

de S_2Ni por cada tres de NiO . La suma de 1 mol de la 1ª sustancia con 3 moles de la 2ª nos da 346,84 grs. - que se corresponden con los 347,30 grs. deducidos anteriormente.

En el 2º escalón, la pérdida de peso relativa a 1 mol es de 32 grs. Cabe la duda de que se haya desprendido S , O , ó una combinación de ambos; sin embargo el estudio roentgenográfico nos indican la presencia de S_2Ni_3 y de NiO por lo que en la 2ª reacción debe desprenderse exclusivamente oxígeno. La suma de una molécula - gramo de Ni_3S_2 con 1 mol de NiO nos da 314,84 grs., valor próximo a los 313,69 grs., que se deducen del análisis termogravimétrico.

En definitiva todo hace pensar que la descomposición térmica del hidroxitiocianato de níquel transcurre así.



En la Tabla V-3b se recogen las lecturas de los diagramas de Rayos X a 560°C y 1000°C así como las fichas ASTM del Ni_3S_2 , NiS_2 y NiO . (V-1) (V-2) (V-4).

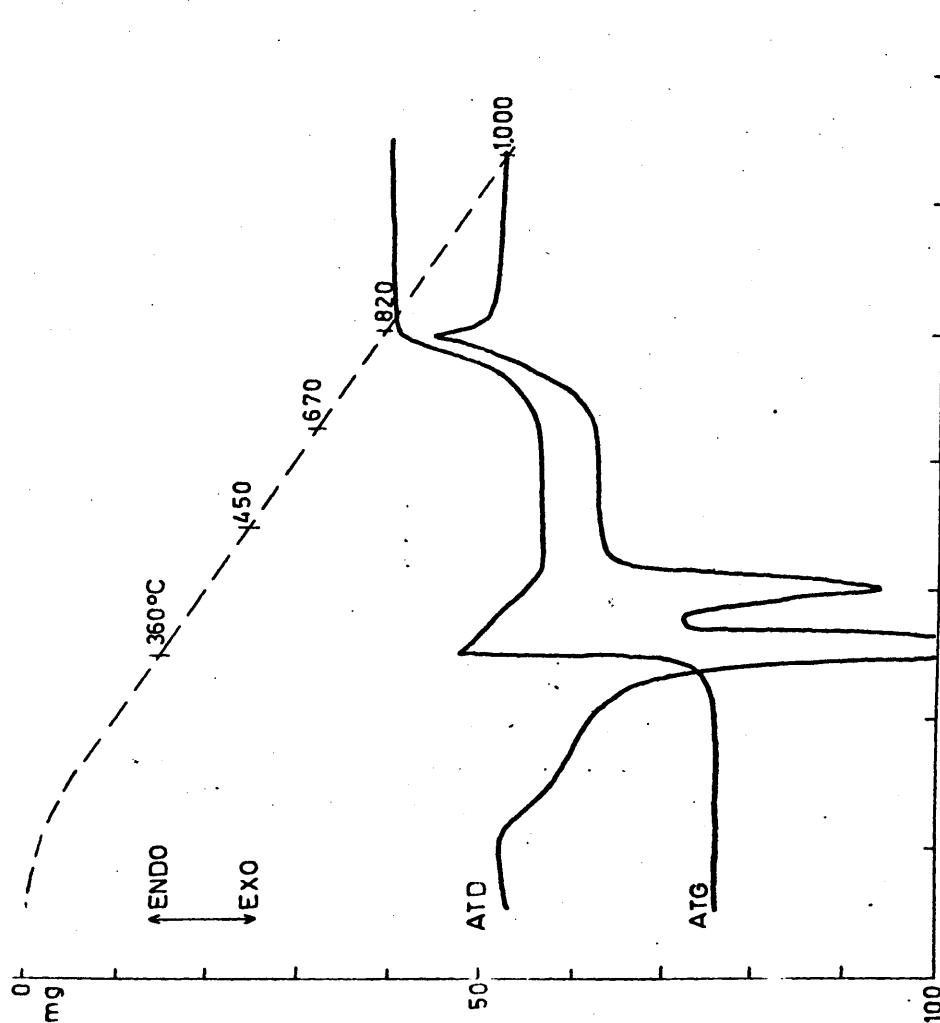


Figura 5-3a

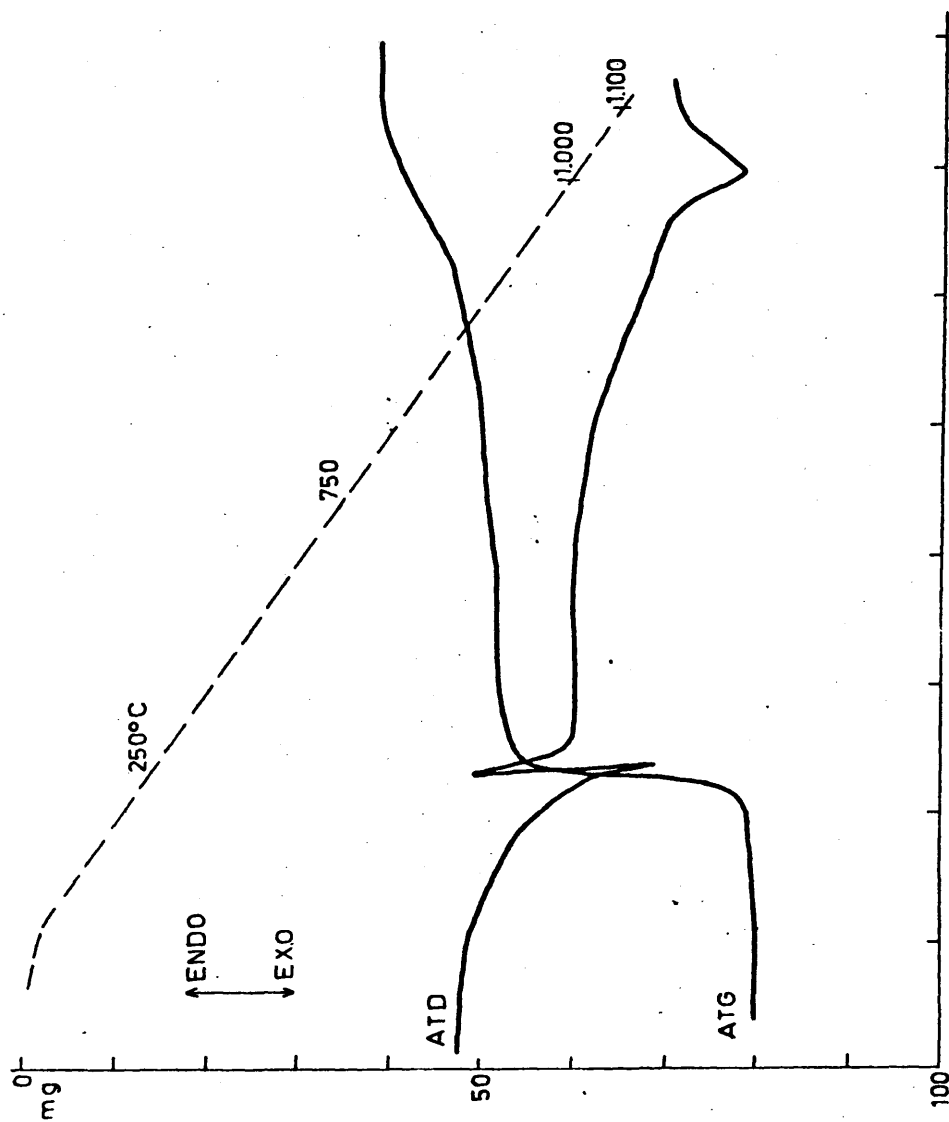


Figura 5-3b

TABLA V-3b

Ni ₃ S ₂		NiS ₂		NiO		Residuo de Ni(SCN) ₂ ·3Ni(OH) ₂ a 560°C		Residuo de Ni(SCN) ₂ ·3Ni(OH) ₂ a 1000°C	
Ficha ASTM 2-0778	Ficha ASTM 11-99	Ficha ASTM 11-99	Ficha ASTM 4-0838	Ficha ASTM 4-0838	Ficha ASTM 4-0838	Ficha ASTM 4-0838	Ficha ASTM 4-0838	Ficha ASTM 4-0838	Ficha ASTM 4-0838
d(A)	I/I ₀	d(A)	I/I ₀	d(A)	I/I ₀	d(A)	I/I ₀	d(A)	I/I ₀
4,09	70	3,27	20	2,412	91	3,2609	d	4,0828	M
2,87	100	2,83	100	2,088	100	2,8382	F	2,8562	M
2,37	60	2,54	40	1,476	57	2,4056	F	2,4138	M
2,34	30	2,32	40	1,259	16	2,0761	F	2,3377	M
2,03	60	2,00	50	1,206	13	1,8905	M	2,3422	M
1,83	100	1,892	5	1,0441	8	1,6470	M	2,0776	F
1,81	100	1,707	80	.9582	7	1,4787	M	2,0404	M
1,67	30	1,634	20	.9338	21			1,8306	F
1,66	100	1,540	30	.8527	17			1,8025	F
1,37	40	1,514	30	.5040	7			1,6647	d
1,36	40	1,357	10					1,65384	F
1,35	30	1,336	5					1,4693	
1,29	50	1,304	20						
1,23	40	1,268	20						
1,22	30	1,234	20						
		1,208	10						
		1,158	30						
		1,133	5						
		1,131	5						

V-4. HIDROXITIOCIANATO DE COBALTO

Al igual que el hidroxitiocianato de Niquel, la descomposición térmica de esta sustancia se ha real_i zado al aire y en atmosfera inerte.

a) Descomposición al aire

Se partió de 0,096 gr.; el intervalo de temperatura operativa quedó comprendido entre 0 y 1.100°C.

La gráfica correspondiente aparece en la figura 5-4a.

Destacamos lo siguiente:

1º) Alrededor de 300°C encontramos una brusca pérdida de peso, la cual luego se recupera lentamente. Durante esta pérdida y consiguiente recuperación, encontramos en el ATD dos picos exotérmicos, uno de ellos - más pronunciado que el otro, la pérdida definitiva de peso en este escalón es de 0,006 gr.

2º) En las proximidades de 700°C, comienza una nueva pérdida de peso hasta que éste se estabiliza pasados los 840°C, la pérdida de peso en esta etapa es de 0,022 gr.

En correspondencia, el ATD hacia los 820°C nos dá un pico endotérmico.

3º) Desde los 840°C hasta los 920°C, la termobalanza no acusa variación sensible de peso y en el ATD aparece un tramo horizontal.

4º) Pasado los 920°C, se produce una nueva disminución de peso de 0,005gr., hasta que después de los 1.020°C, se llega a un tramo horizontal que perdura hasta el final del experimento. En el ATD se detecta un nuevo pico endotérmico, en las proximidades de 950°C.

La pérdida de peso del primer escalón, 0,006gr., corresponde a una pérdida de 28,36 gr. para un mol - (453,72 gr.) de hidroxitiocianato de cobalto. Las sustancias remanentes deben tener por tanto una suma de pesos de 425,36 gr.

Por otra parte, como quiera que a 600°C el diagrama de rayos-X nos dá las líneas de SO_4Co (cuyo peso molecular es 154,93) y de Co_3O_4 (peso molecular 240,79), puede deducirse la composición de la mezcla de ambas distancias resolviendo el sistema de ecuaciones:

$$154,93 X + 240,79y = 425,36.$$

$$X + 3y = 4.$$

Se obtienen como valores aproximados

$$X = 1,40 \text{ e } Y = 0,87.$$

Una composición de la mezcla así definida, nos daría un peso de 425,97 gr., por cada mol de hidroxitiocianato de partida.

La pérdida de peso que se produce desde los 700°C a los 840°C, 0,022 gr., para un mol de partida, suponen 103,97 gr.; quedarían entonces 321,39 gr. A 900°C el diagrama de rayos X dá exclusivamente líneas de Co_3O_4 lo que nos indica que el SO_4Co ha pasado también a Co_3O_4 . En efecto $4/3$ de mol de Co_3O_4 (peso molecular - 240,79) nos dan 321,05 gr., valor sensiblemente igual a los 321,39 gr., calculados como remanente.

En el tercer escalón, cuya pérdida de peso es de 0,005 gr., podemos atribuir una pérdida de 23,63 gr., a cada mol de partida; es decir quedan 299,72 gr., Las líneas del diagrama de rayos-X a 1100°C se corresponden claramente con las de la ficha de ASTM de CoO . Asimismo cuatro moles de CoO pesan 299,32 gr., valor que difiere en menos del 0,2% del calculado.

En la Tabla V-4a se muestran las lecturas de los diagramas anteriormente mencionados así como las correspondientes fichas de ASTM que nos han servido de referencia (V-1) (V-2) (V-3)

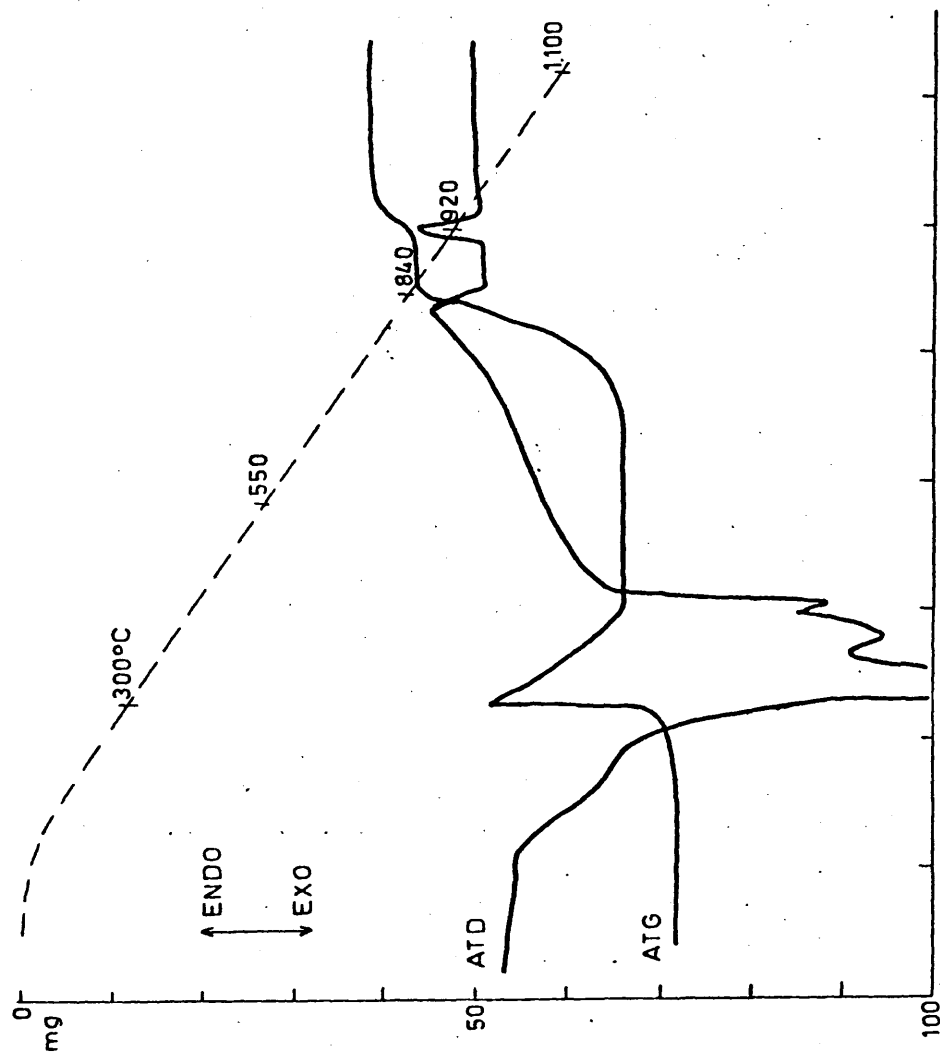


Figura 5-4a

101

b) Descomposición en atmósfera inerte

Se partió de una muestra de 0,65 gr. El intervalo de temperaturas utilizado se limitó al comprendido entre 0°C y 900°C. (Esta limitación fué debida a que a temperaturas superiores a 900°C se produce la aparición de Co metálico que queda adosado al crisol de Pt, lo cual dificulta y en ocasiones imposibilita, el análisis por rayos X).

La descomposición térmica, que se produce en el intervalo considerado, la tenemos reflejada en el gráfico de la fig. V-4b. De ella destacamos lo siguiente:

En el intervalo entre 250°C y 450°C, se produce la única pérdida de peso apreciable en todo el diagrama. En el ATD, hacia los 275°C aparece un pico exotérmico.

La pérdida de peso correspondiente a éste escalón es de 0,0442 grs., lo que equivale para un mol - de partida (453,72 grs.), a una pérdida de 121,54 grs., quedaría, entonces, una sustancia (ó conjunto de sustancias) cuyo peso molecular (suma de pesos moleculares) sería 332, 18.

Por otra parte el diagrama de rayos-X realizado a 900°C nos indica claramente que en el residuo quedan SCo y Co_3O_4 . Por cada mol de hidroxitiocianato de partida podrían formarse, entonces. 1 mol de SCo (90,93 gr) y 1 mol de Co_3O_4 (240,79 grs). La suma de 1 mol de la primera sustancia con un mol de la segunda sería 331,72 gr., valor que coincide sensiblemente con los 332,18 gr. calculados.

En la Tabla V-4b tenemos las lecturas realizadas en diagramas de rayos-X y también las dos fichas de ASTM a las que nos hemos referido anteriormente. (V-1) (V-2) (V-4).

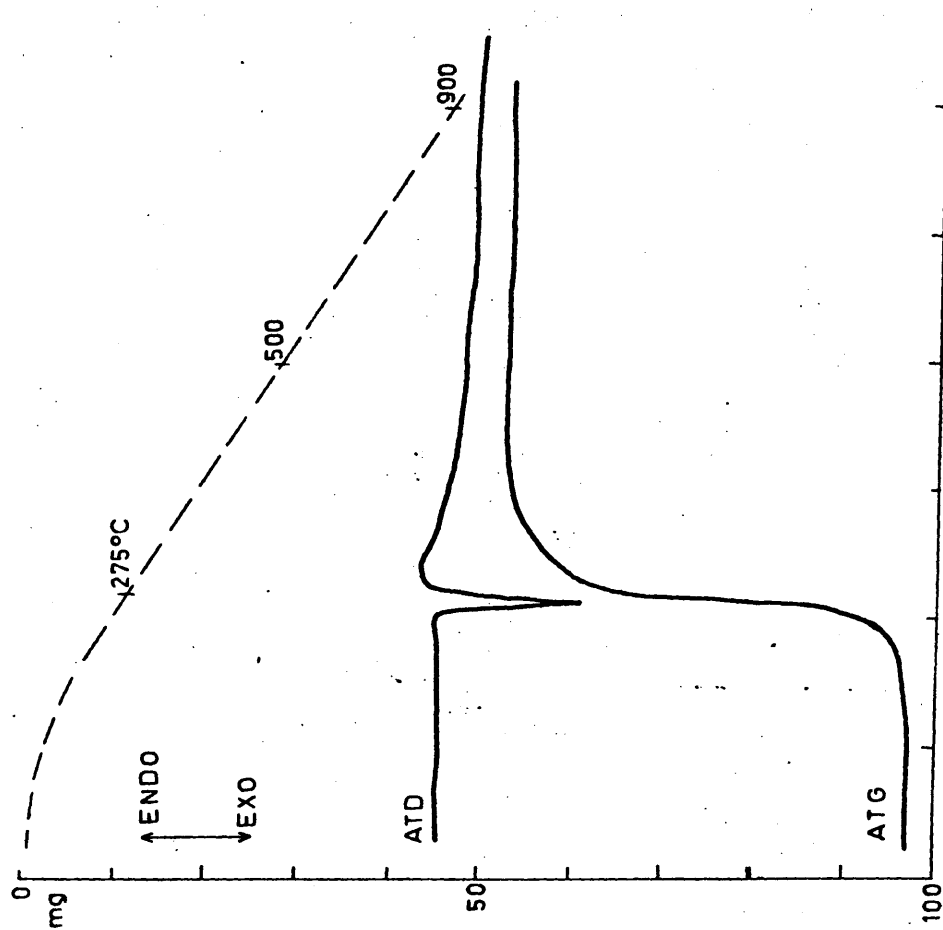


Figura 5-4b

TABLA V-4b

Co ₃ O ₄			SCo		Residuo de	
Ficha ASTM 9-418			Ficha ASTM 19-365		Co(SCN) ₂ ·3 Co(OH) ₂ a 900°C	
d(Å)	I/I ₀		d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀
1,669	20		2,931	20	4,7100	m
2,850	40		2,543	20	2,9785	m
2,438	100		1,945	100	2,8562	M
2,338	11		1,694	35	2,7825	d
2,021	20		1,495	10	1,5424	m
1,6505	11		1,467	5	2,4379	P
1,5559	35		1,412	10	2,0404	M
1,4293	45		1,299	10	1,9452	P
1,2785	5		1,276	20	1,6994	M
1,2330	11		1,200	5	1,5490	M
1,7191	7		1,189	10	1,5037	d
1,1671	3		1,118	5		
1,1321	3		1,108	5		
1,0803	7		1,083	10		
1,0524	15		1,030	55		
1,0105	9		1,019	55		
9529	5		979	5		
9335	15		977	20		
9275	5					

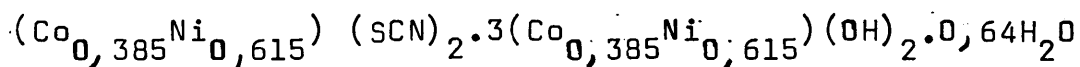
V,6.- HIDROXITIOCIANATOS MIXTOS DE NIQUEL Y COBALTO

Para estudiar la descomposición térmica de las hidroxisales mixtas, hemos usado la muestra procedente de la composición de partida $50\% \text{Co}^{2+} - 50\% \text{Ni}^{2+}$ precipitada con el 50% de NaOH, por parecernos que era la más representativa en su composición.

Se han realizado dos ensayos, el primero con muy poca cantidad de muestra (0,021 gr) y disminuyendo la sensibilidad del ATD de $100 \mu\text{V}$ a $250 \mu\text{V}$, con objeto de recoger perfectamente los posibles picos exotérmicos y endotérmicos que pudieran tener lugar. La experiencia se ha realizado hasta 600°C con el fin de identificar, el residuo por difracción de rayos X y poder así identificar, con las correspondientes fichas de ASTM, qué compuestos son los que se forman.

El segundo ensayo ya se ha realizado en las condiciones usuales de las demás descomposiciones térmicas hasta 1100°C , temperatura a la cual se ha terminado el experimento.

Ensayo 1: Se partió de una muestra de 0,021 gr. de fórmula general $(\text{Co}_x \text{Ni}_y)_2(\text{SCN})(\text{OH})_3$ cuyo valor real deducida a los análisis químicos de la muestra (Tablas IV.5 y IV.8) es:



Se observa que la muestra contiene cierta cantidad de agua de humidificación, debido a deficiencia de secado, que corresponde a un 4,8%. El peso molecular de es ta muestra hidratada es 476,31.

En la figura 5.5a se muestra la gráfica de la descomposición térmica: en ella observamos:

a) En el entorno de 120°C, en el ATD hay un pico endotérmico que se corresponde con una pequeña pérdida de peso en el ATG de 0,001 gr, para la pesada inicial de 0,021 gr. Para un mol de muestra supone 23,13 gr. que en % es 4,85, sensiblemente igual al 4,8% deducido de los análisis químicos quedando como peso de la hidroxisal anhidra 453,18 gr.

b) En el entorno comprendido entre 200°C y 400°C, en el ATD aparecen tres picos exotérmicos, que según se ha visto anteriormente, en la descomposición térmica de los hidroxitiocianatos simples, corresponden a la demolición de la hidroxisal. En el ATG hay un escalón que corresponde a una pérdida de peso para la pesada intermedia (0,020 gr) de 0,003 gr. que supone una pérdida de peso de 67,88 gr. para el peso de 453,18 gr.

Finalmente, la gráfica, presenta un tramo horizontal hasta 600°C.

En la Tabla V.5 se muestra el diagrama de rayos X del residuo de éste ensayo a 600°C, así como las fichas de ASTM de NiO, NiSO₄, Co₃O₄, CoO y CoSO₄, que nos han servido para la identificación de nuestro diagrama.

En efecto, vemos que aparecen líneas de CoSO₄, Co₃O₄, NiSO₄, y de NiO; como x e y tienen que mantenerse, deducimos la fórmula de éste compuesto $x(\text{CoSO}_4 + \text{Co}_3\text{O}_4) + y(\text{NiSO}_4 + 3\text{NiO})$, que nos da un peso molecular de 385,33 gr. sensiblemente igual al valor deducido experimentalmente, de 385,3 gr.

Ensayo-2: Se partió de una pesada inicial de 0,0951 gr. realizándose la experiencia hasta 1100°C. La figura - 5.5b representa la gráfica de esta descomposición; en ella observamos:

a) Antes de los 100°C, el ATD da un pico endotérmico, que se corresponde con una pérdida de peso en el ATG de 0,0046 gr, para la pesada inicial de 0,0951 gr. que para el peso molecular de la muestra inicial de 476,31, supone una pérdida de 23,04 gr. Comparando con

la pérdida en estas condiciones en el ensayo anterior, 23,13 gr, encontramos una buena concordancia. Esto supone un 4,83% de agua de humidificación.

b) Aproximadamente a 270°C, aparece en el ATD los tres picos exotérmicos observados ya en el ensayo anterior, correspondientes a la descomposición de la hidroxisal. Esta variación corresponde en el ATG a una brusca pérdida de peso que se recupera en parte a los 600°C, hasta los 700°C, continua un tramo horizontal.

Para la pesada intermedia de 0,0905 gr, este escalón nos da una pérdida de 0,0135 gr, que para un peso molecular de la sustancia anhidra (453,18 gr) da una pérdida de 67,70 gr, sensiblemente igual a 67,88 grs. obtenidos en el ensayo anterior.

c) En el entorno de 700°C a 900°C, aparece en el ATD un pico endotérmico y otra nueva pérdida de peso - en el ATG, que para la pesada intermedia de 0,077 gr. da un residuo de 0,0597 gr, y una pérdida de 0,0173gr. que para el peso molecular de la mezcla de sustancias identificadas por nosotros en el ensayo anterior, - 385,33 gr, suponen una pérdida de 86,57 gr. quedando un residuo de 298,76 gr.

La sustancia que nos queda también la hemos identificado por rayos X, y comparando sus líneas con las fichas de ASTM antes indicadas, comprobamos que son de CoO y NiO ; como, también en este caso x e y tienen que mantenerse, esta mezcla será $x \text{ CoO} + y \text{ NiO}$, - con un peso molecular de 299,18 gr. muy próximo a - 298,76 gr. experimental. Puede observarse que lo obtenido en realidad es un óxido de Co y Ni de fórmula general $(\text{Co}_m \text{Ni}_n) \text{O}$; en este caso la fórmula es $(\text{Co}_{0,385} \text{Ni}_{0,615}) \text{O}$.

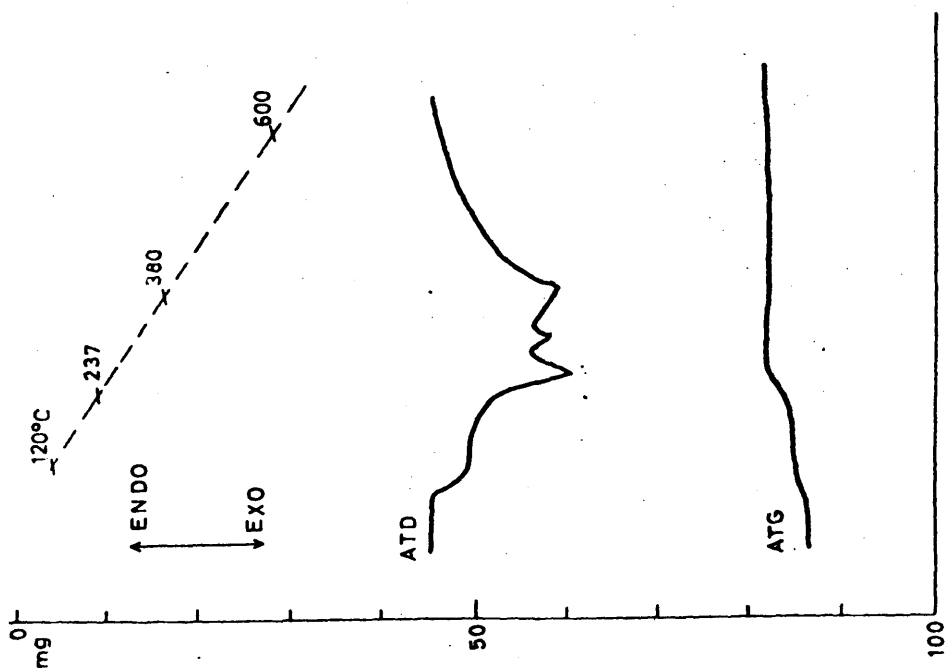


Figura 5-5a

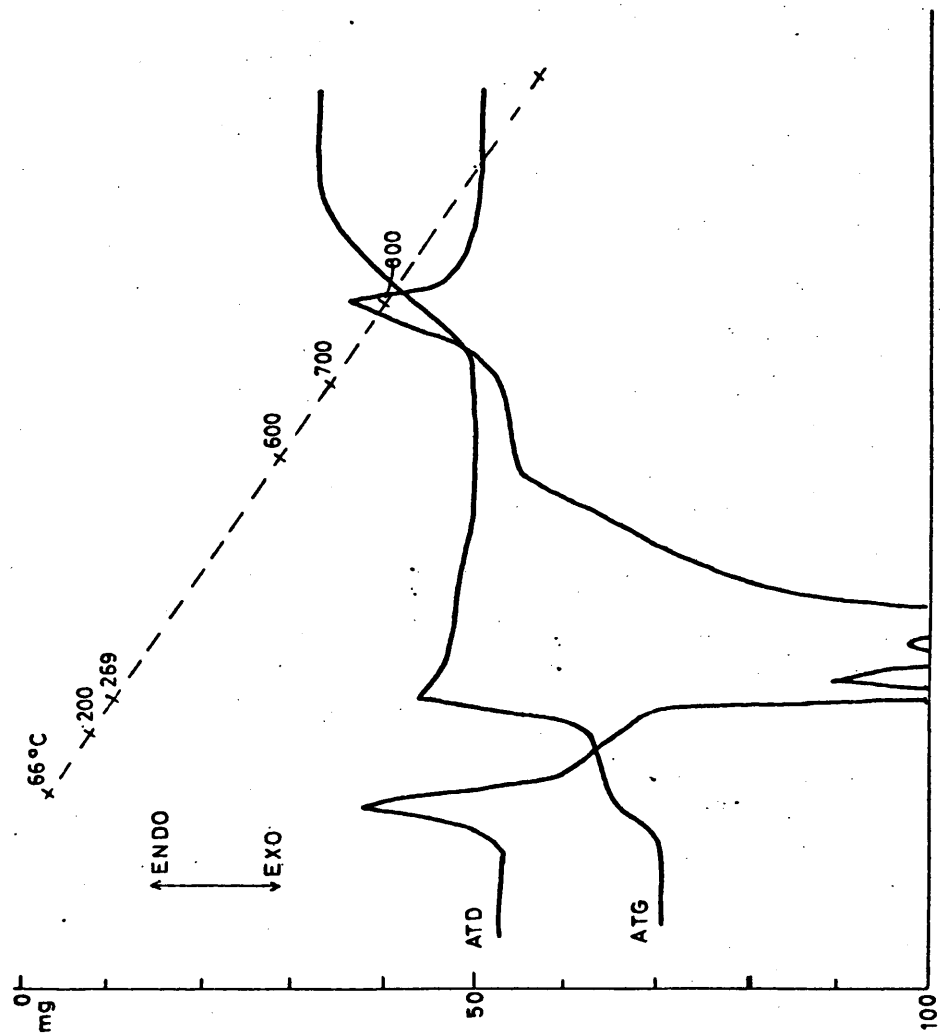


Figura 5-5b

TABLA V-5

NiO		H ₂ SO ₄		Co ₃ O ₄		CoO		CoSO ₄		(Co _x Ni _{1-y}) ₂ (SCN) ₁ (OH) ₃		(Co _x Ni _{1-y}) ₂ (SCN) ₁ (OH) ₃	
Ficha ASTM 1-0838		Ficha ASTM 13-435		Ficha ASTM 9-418		Ficha ASTM 7-402		Ficha ASTM 14-309		Residuo a 600°C		Residuo a 1100°C	
d(A)	I/I ₀	d(A)	I/I ₀	d(A)	I/I ₀	d(A)	I/I ₀	d(A)	I/I ₀	d(A)	I/I ₀	d(A)	I/I ₀
2,41	91	4,3140	40	4,669	20	2,460	75	4,79	30	4,6848	m	2,4405	PP
2,088	100	3,921	30	2,850	40	2,130	100	4,33	40	4,3223	m	2,1164	PP
1,476	57	3,544	80	2,438	100	1,5062	50	4,15	20	3,9025	m	1,4863	P
1,259	16	3,334	50	2,333	100	1,2946	20	3,93	40	3,6632	m	1,2649	M
1,206	13	2,573	45	2,021	20	1,2298	15	3,60	80	3,5131	M	1,2036	m
1,044	8	2,553	100	1,8505	11	1,0651	9	3,52	60	3,2952	d	1,0490	m
0,9582	7	2,331	50	1,5559	35	0,9775	11	3,36	60	2,8562	P	.9654	m
0,9338	21	2,156	4	1,4293	45	.9526	30	2,64	20	2,6136	m	.3450	M
0,8527	17	2,037	6	1,2785	5			2,60	100	2,5842	M	.290	M
0,8046	7	2,001	25	1,2330	11			2,51	10	2,4138	PP		
		1,959	16	1,2191	7			2,45	20	2,3138	M		
		1,879	8	1,1671	3			2,34	60	2,0968	PP		
		1,860	8	1,1321	3			2,03	40	2,0223	d		
		1,78	25	1,0803	7			1,98	10	1,5498	m		
		1,679	8	1,0524	15			1,96	20	1,4777	P		
		1,567	16	1,0105	9			1,90	20	1,4290	M		
		1,629	9	.9529	5			1,80	40	1,3988	M		
		1,5845	10	.9335	15			1,76	20	1,2595	m		
		1,5652	8	.9275	5			1,68	20	1,2084	m		
		1,5147	8					1,63	20	1,0520	m		
		1,4999	5					1,59	20	.9600	d		
		1,4839	12					1,55	20	.9350	d		
		1,4691	8					1,52	20				
		1,4592	4					1,50	20				
		1,4363	14					1,46	20				
		1,3996	25					1,44	20				
		1,3592	6					1,41	90				
		1,3104	6					1,38	10				
		1,2894	20					1,37	20				
		1,2545	4					1,34	40				
		1,2229	4					1,30	20				
		1,2161	4					1,23	10				
		1,2027	4					1,24	10				

V-7. OXIDOS MIXTOS.

Cuando dos cationes poseen radios iónicos similares, sus óxidos pueden formar soluciones sólidas en diversas proporciones. Si ambos óxidos poseen la misma estructura cristalina, resulta muy probable el que la solución sólida admita proporciones cualesquiera. Natta y Passerini (V-5) han demostrado que dos óxidos pertenecientes al sistema cúbico, centrado en las caras, pueden formar soluciones sólidas en todas proporciones, cuando la diferencia entre los radios iónicos de ambos cationes es inferior al 15% del radio del catión mas pequeño. Tal es el caso del Niquel y Cobalto, cuyos radios son:

$0,76\overset{\circ}{\text{Å}}$ y $0,78\overset{\circ}{\text{Å}}$ respectivamente (V-6)

En aquellos otros casos en que se mezclan dos óxidos de Ni y Co, ambos con distintas estructura cristalina puede producirse la sustitución isomórfica de Ni por Co pero no en todas proporciones. Esto ocurre con el Co_3O_4 que tiene estructura de espinela. Se puede sustituir el Co^{2+} por Ni^{2+} llegándose a NiCo_2O_4 que será la espinela de cobalto niquelosa. La sustitución de Co^{2+} por Ni^{2+} puede realizarse en diversas proporciones, dando un compuesto de formula general $\text{Co}_x\text{Ni}_y\text{Co}_2\text{O}_4$ en donde ha de cumplirse que $x + y = 1$.

La explicación de esta sustituibilidad parcial estriba en que existen dos tipos de huecos en las espinelas de Co: los octaédricos, ocupados siempre por Co^{3+} y los tetraédricos ocupados indistintamente por Ni^{2+} y Co^{2+} . Esta sustitución depende naturalmente, de la temperatura a que se calienta la muestra.

En los monóxidos de metales, Passerini (V-7) además de la referida miscibilidad observó que la arista del cubo elemental sigue la Ley de Vegard y resulta ser combinación lineal de las aristas de los cubos elementales de Ni (4,17 Å) y de Co (4,23 Å).

La obtención de óxidos mixtos viene determinada, según los autores revisados por nosotros (V-8)(V-9)(V-10) por las siguientes variables:

- 1º) La composición de la mezcla de partida.
- 2º) Los posibles tipos de óxidos que formen los metales presentes.
- 3º) La presión de oxígeno a la que se opere.
- 4º) La temperatura a que sea sometido el material inicial.
- 5º) El tiempo que dure el tratamiento térmico.

Las aplicaciones de los óxidos mixtos son muy variadas, entre ellas destacamos:

- 1º) Como catalizadores
- 2º) En la obtención de cerámicas magnéticas y vidrios especiales.
- 3º) En pinturas y esmaltes protectores de la oxidación.
- 4º) Fabricación de semiconductores, que en los óxidos mixtos de Ni y Co, son del tipo Frenkel, pues contienen un exceso de oxígeno debido a la coexistencia de huecos y de cationes trivalentes.

El interés de los óxidos mixtos es grande dadas las numerosas aplicaciones industriales existentes y las que se están investigando en la actualidad.

Una forma posible de obtener óxidos mixtos, consiste en tratar térmicamente las hidroxisales mixtas hasta eliminar el agua y el anión de partida (V-11). Precisamente éste es el camino que se ha seguido en el presente trabajo.

Habida cuenta que en las tres series de hidroxitiocianatos mixtos estudiadas por nosotros, se obtienen para distintos valores de α prácticamente las mis-

mas proporciones de níquel y cobalto en el producto final, siempre que se parta de las mismas cantidades de ambos metales en la mezcla inicial de tiocianatos, se ha preferido limitar el estudio a las disoluciones con $\alpha = 0,25$, que lógicamente han de tener menor proporción de Na^+ como impureza.

En la tabla V-6 se detallan las proporciones que guardan los átomos-gramo de Ni y Co tanto en la hidroxisal mixta, como en los óxidos obtenidos. Asimismo aparecen en la misma, los resultados de los análisis químicos efectuados.

Se designa por \underline{x} , el tanto por uno que existe de Co en la hidroxisal mixta de partida; dicho tanto por uno está referido al número total de átomos-gramos de metales precipitados. Resulta evidente que este tanto por uno, ha de conservarse en el óxido mixto que finalmente se obtenga. y, es un concepto análogo para el Ni.

x' es el tanto por uno de átomos-gramos de Co que existe en el óxido mixto, calculado a partir del análisis químico del precipitado. y' , es el valor análogo que le corresponde al Ni.

Todas las muestras fueron sometidas a tratamientos térmicos en mufla a 850°C durante 24 horas. El oxígeno fué calculado por diferencia.

Los residuos de mufla a 850°C fueron también estudiados por rayos-X. En la tabla V-7, se comparan las lecturas de las dos primeras experiencias con las fichas ASTM CoO y NiO. Puede observarse que las líneas de los residuos, concuerdan en ambos casos, tanto con una u otra ficha.

Por otra parte la proporción de oxígeno existente, nos indica que estamos ante un residuo formado exclusivamente por monóxidos. Teniendo en cuenta la teoría de Natta y Passerini, cabe asignarles las formulas aproximadas $(\text{Co}_{0,2}\text{Ni}_{0,8})\text{O}$ y $(\text{Co}_{0,3}\text{Ni}_{0,63})\text{O}$ respectivamente.

En la Tabla V-8 se compara el residuo de la tercera experiencia, con las fichas de ASTM de los monóxidos de Ni y Co, así como con la del Co_3O_4 . Puede comprobarse que el residuo presenta líneas características de los tres óxidos y que la intensidad de las líneas en todos los casos es muy similar.

Por otra parte, del análisis químico se deduce

ce en primera instancia, un compuesto (o mezcla de compuestos) de formula aproximada Co_4NiO_6 que puede desdoblarse en una molécula de Co_3O_4 y dos moléculas de un monóxido mixto de Ni y Co de fórmula media $(\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{0,5})\text{O}$. Avala esta hipótesis, el que a la temperatura de 850°C (V-10) es mas probable que exista únicamente la espi-
nela de cobalto que la mixta de Ni y Co.

En la figura 5-6 se exponen los diagramas de rayos X de los óxidos mixtos obtenidos comparados con los óxidos simples de Co y de Ni formados por descomposición térmica de sus correspondientes hidroxisales simples.. (diagramas nº 1 y nº 5) respectivamente.

Como se puede observar la 1ª y 2ª experiencia (diagramas nº 2 y nº 3) forman un óxido mixto de estructura NiO pero en el cual según se ha demostrado por análisis químico tienen por formula.

$(\text{Co}_{0,2}\text{Ni}_{0,8})\text{O}$ y $(\text{Co}_{0,37}\text{Ni}_{0,63})\text{O}$ respectivamente.

La 3ª experiencia, (diagrama nº 4) muestra claramente la mezcla de los tres óxidos, como se observa de su comparación con los diagramas nº 1 y nº 5.

En definitiva, hay que hacer notar la utilidad de la formación de óxidos metálicos mixtos a par-

tir de sus hidroxisales mixtas correspondientes (en nuestros caso hidroxitiocianatos) ya que debido a la sustitución isomórfica en dicho compuesto, los cationes de diferente naturaleza se encuentran situados en la red de la hidroxisal tan próximos entre sí, que hay más facilidad de que reaccionen para formar los correspondientes óxidos mixtos.

Por ello, parece posible obtener diferentes óxidos mixtos, con distintos niveles de oxidación, simplemente variando las proporciones de partida y regulando las temperaturas en los tratamientos térmicos.

TABLA V-6

IN	EXPERIENCIAS	ANALISIS QUIMICO				
		% Co	% Ni	% O	x	y
nº1	25%Co(SCN) ₂					
	75%Ni(SCN) ₂	15,7	62,9	21,4	0,1992	0,8008
	25%NaOH				0,2076	0,7923
nº2	50%Co(SCN) ₂					
	50%Ni(SCN) ₂	29,1	49,5	21,4	0,3688	0,6311
	25%NaOH				0,3664	0,6335
nº3	75%Co(SCN) ₂					
	25%Ni(SCN) ₂	59,7	14,9	25,4	0,8003	0,1997
	25%NaOH				0,7994	0,2006

TABLA V-7

CoO	Ficha ASTM 9-402	NiO	25%Co(SCN) ₂ 75%Ni(SCN) ₂ 25%NaOH			50%Co(SCN) ₂ 50%Ni(SCN) ₂ 25%NaOH		
			Residuo de mufla a 850°C			Residuo de mufla a 850°C		
d(A)	I/I ₀	d(A)	I/I ₀	d(A)	I/I ₀	d(A)	I/I ₀	I/I ₀
2,460	75	2,410	91	2,4138	FF	2,4405	FF	FF
2,130	100	2,088	100	2,0968	FF	2,1164	FF	FF
1,5062	50	1,476	57	1,4777	F	1,4863	F	F
1,2846	20	1,259	16	1,2705	M	1,2649	M	M
1,2298	15	1,209	13	1,2084	m	1,2036	m	m
1,0651	9	1,0441	8	1,0460	d	1,0490	m	m
.9775	13	.9582	7	.9620	m	.9654	m	m
.9526	30	.9338	21	.9390	M	.9450	M	M
		.8527	17	.8350	M	.8290	M	M
		.8040						

TABLA V-8

75% Co(SCN)₂
25% Ni(SCN)₂
25% NaOH
Residuo de mufla a 850°C.

CoO
Ficha ASTM 9-402
NiO
Ficha ASTM 4-0335
Co₃O₄
Ficha ASTM 9-418

d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀
2.460	75	2.410	91	4.669	20	4.6848	M	.9690	m
2.130	100	2.088	100	2.860	40	2.8826	M	.9515	d
1.5062	50	1.476	57	2.438	100	2.4679	F	.9340	m
1.2846	20	1.259	16	2.333	11	2.4238	F F	.9270	d
1.2298	15	1.209	13	2.021	25	2.3130	m		
1.0651	9	1.0441	8	1.6505	11	2.1368	F F		
9775	13	0.9582	7	1.5559	45	2.0223	M		
9526	30	.9338	21	1.4293	5	1.6313	m		
		.8527	17	1.2788	11	1.5692	M		
		.8040	7	1.2330	7	1.5098	M		
				1.2191	3	1.4290	d		
				1.1321	3	1.2849	m		
				1.0803	7	1.2280	d		
				1.0524	15	1.2132	m		
				1.0105	7	1.1310	d		
				.9529	5	1.0790	d		
				.9335	15	1.0520	d		
				.9275	5	1.0105	d		

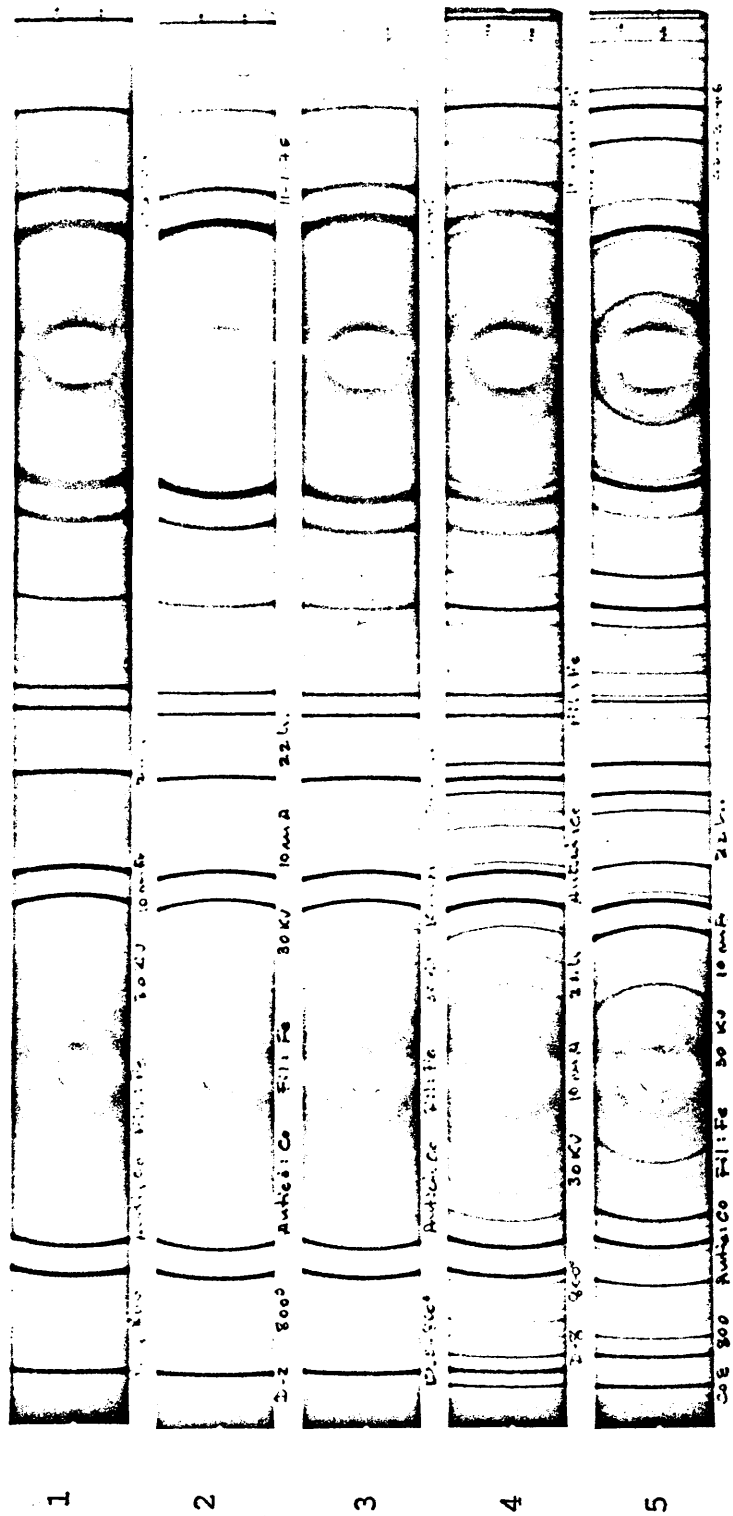


Figura 5-6

VI. CONCLUSIONES

A continuación resumimos las principales conclusiones que hemos obtenido, tras la realización de los trabajos experimentales:

1º.- Mediante hidrólisis alcalina de disoluciones de tiocianato de níquel, se ha precipitado hidroxitiocianato de níquel. Hemos obtenido siempre la misma hidroxisal que, identificada por difracción de rayos X y análisis químico, dió de fórmula $\text{Ni}_2(\text{SCN})_1(\text{OH})_3$. Dicho compuesto se forma como fase única para concentraciones de tiocianato que van de 0,4 a 1 N y cuando se precipita con un porcentaje de NaOH inferior al 75%, ya que en las experiencias realizadas a éste o con superiores porcentajes, se obtiene el hidróxido al mismo tiempo que la hidroxisal.

2º.- El diagrama de rayos X del hidroxitiocianato 3/1 de níquel presenta pocas líneas, pero muy nítidas. Empleando el método de Ito se le han asignado los índices de Miller. También se han calculado sus correspondientes constantes cristalográficas.

Presenta una malla cúbica con $a = 7,8396 \text{ \AA}$. El volumen de la celdilla unidad es de $481,8159 \text{ \AA}^3$. Su densidad experimental vale $2,32 \text{ g/cm}^3$. El número de moléculas por celdilla es de 4, resultando una densidad cristalográfica de $2,27 \text{ g/cm}^3$.

3º.- También se ha estudiado, a efectos comparativos, por el método de Ito, las constantes cristalográficas del hidroxitiocianato de Co 3/1, obteniéndose el mismo sistema cúbico con $a = 7,9019 \text{ \AA}$, un volumen de celdilla unidad $493,4025 \text{ \AA}^3$ y una densidad experimental de $2,25 \text{ gr/cm}^2$, 4 moléculas por celdilla unidad y una densidad cristalográfica de $2,22 \text{ gr/cm}^3$. De la gran semejanza de fórmula y caracteres cristalográficos de los hidroxitiocianatos de níquel y cobalto se deduce que son isomorfos y que en la precipitación simultánea de ambas hidroxisales pueden presentarse sustituciones isomórficas entre los dos cationes.

4º.- Del estudio de las curvas de hidrólisis se desprende que para cualquiera de las tres concentraciones óptimas (0,4, 0,7 y 1N) se pre

senta un tramo recto en el que precipita una sola especie química. Los porcentajes de hidrólisis para los que se produce la inflexión nos indican además, que allí existe precipitación - de dos fases, la de la hidroxisal y la del hidróxido correspondiente.

5º.- Entre las concentraciones de las aguas madres y la composición del precipitado, se establecen unas relaciones cuantitativas; de tal manera que, el análisis químico de las aguas madres nos permite averiguar la fórmula del precipitado y, recíprocamente, conociendo la estequiometría de éste, pueden predecirse las concentraciones de las aguas madres.

6º.- Se ha calculado el producto de solubilidad del Hidroxitiocianato de Níquel 3/1. Las actividades correspondientes fueron determinadas a partir de las concentraciones reales y de los factores de actividad. Para establecer las concentraciones de todas las especies químicas presentes en el medio, se tuvieron en cuenta posibles reacciones de complejación. Con estos datos, se estableció posteriormente, la fuer-

za iónica de las aguas madres y, a partir de ella mediante la fórmula de Davies, se obtuvieron los factores de actividad correspondientes.

El valor medio así calculado fué 3,25.
 10^{-14} muy similar al del hidroxitiocianato de Cobalto 3/1 ($3,38 \cdot 10^{-14}$).

7º.- A partir del producto de solubilidad, se han calculado las funciones termocinámicas de $\text{Ni}(\text{SCN})_{1/2}(\text{OH})_{3/2}$, encontrándose los siguientes valores:

ΔG°	ΔG_f°	ΔH°	ΔH_f°	ΔS°	S°
Kcal/mol	Kcal/mol	Kcal/mol	Kcal/mol	cal/°Kmol	cal/°Kmol
18,39	75,72	8,74	-94,03	-32,48	22,85

8º.- Partiendo de mezclas, en proporciones diversas, de soluciones de tiocianato de Cobalto y tiocianato de Níquel, siguiendo un procedimiento análogo al empleado con una sola sal neutra de partida, hemos obtenido en todos los casos hidroxitiocianatos 3/1 mixtos de Cobalto y Níquel.

9º.- Al igual que en el caso de los hidroxitiocianatos simples, se han obtenido relaciones - cuantitativas entre las aguas madres y la composición del precipitado. Las concentraciones analíticas de Cobalto y Níquel en las aguas madres quedan como funciones: del porcentaje de sosa añadido, de la estequiometría del precipitado y de las concentraciones de los tiocianatos de partida. Para la concentración del anión se ha encontrado una expresión idéntica a la de los hidroxitiocianatos simples.

10º.- Con los mismos criterios empleados en el caso de los hidroxitiocianatos simples, se han calculado los productos de solubilidad obteniéndose valores, próximos en cada caso a los de los hidroxitiocianatos simples. Con ellos se determinaron posteriormente sus principales funciones termodinámicas.

11º.- Se han estudiado las descomposiciones térmicas de los tiocianatos de níquel y cobalto, así como la de los hidroxitiocianatos simples y mixtos, obtenidos, de níquel y cobalto.

En atmósfera inerte, el tratamiento de las sales neutras conduce a la aparición de diversos sulfuros que fueron identificados. Las hidroxisales simples, tratadas en atmósfera inerte, dan sulfuros y óxidos de metal correspondiente que se identificaron por análisis químico y por rayos-X.

La descomposición térmica al aire de las hidroxisales simples, dió como resultado NiO (1000°C) en el caso del hidroxitiocianato de Niquel. La hidroxisal de Cobalto dió en cambio, Co_3O_4 (850°C) ó CoO (1000°C) según fuera la temperatura final del tratamiento térmico.

La descomposición al aire de los hidroxitiocianatos mixtos, permite obtener óxidos mixtos en los que las proporciones de NiO, CoO y Co_3O_4 depende de la composición inicial de la hidroxisal y de las temperaturas alcanzadas durante el tratamiento térmico.

12ª.- Finalmente queremos hacer notar que a través de la experiencia adquirida en el desarrollo de este trabajo, hemos llegado a la conclusión

de que, determinando convenientemente las -
proporciones de la mezcla de sales simples -
de partida, puede obtenerse una hidroxisal -
mixta dada.

A partir de ella, mediante tratamientos
térmicos adecuados, no parece difícil conse-
guir un óxido mixto de composición y caracter
ísticas preestablecidas, lo que sería de gran
utilidad para la industria.

VII. BIBLIOGRAFIA

- I.1 GARCIA MARTINEZ, O., Tesis doctoral. Enero 1965.
- I.2 CRUZ CUMPLIDO, M.I., Tesis doctoral. Febrero 1965
- I.3 CANTERO ALARCON, D., Tesis doctoral. Octubre 1974
- I.4 TORRES GOMEZ, M.P., Tesis doctoral. Julio 1975
- I.5 ZURANO HERNANDEZ, M.G., Tesis doctoral. Marzo 1976.
- I.6 GUERRERO LAVERAT, A., Tesis doctoral. Marzo 1978
- I.7 PALACIOS VIDA, M.A., GUERRERO LAVERAT, A., GARCIA MARTINEZ O., GUTIERREZ RIOS, E., An. Quím. 70, 125, (1974).
- I.8 ZURANO HERNANDEZ, M.G., GARCIA MARTINEZ, O., GUERRERO LAVERAT, A., GUTIERREZ RIOS, E. An. - Quím. 70, 135 (1974).
- I.9 ZURANO HERNANDEZ, M.G., GARCIA MARTINEZ, O., GUERRERO LAVERAT, A., RAMIREZ GARCIA, A., An. Quím. 71, 582 (1975).
- I.10 ZURANO HERNANDEZ, M.G., RAMIREZ GARCIA, A., GARCIA MARTINEZ, O., GUERRERO LAVERAT, A., An. Quím. 73, 824 (1977).
- II.1 PASCAL, P., "Nouveau Traité de Chimie Minérale". Masson & Co ed. París 1963. Vol. XVII, pág. 848.
- II.2 GROSSMANN, Ber. 37, 559 (1904)

- II.3 ROSENHEIN y COHN; Z, Anorg. Chem. 27, 280(1901)
- II.4 MEITZENDORFF; Ann. Physik 56, 63 (1842).
- II.5 AUDRIETH L.F., Ed.; "Inorganic Syntheses",
McGraw Hill Book Company Inc. New York 1950, vol.
III, pág. 24.
- II.6 A.S.T.M. ficha nº 1-0983.
- II.7 SILLEM, L.G., MARTELL, A.E., "Stability Constants
of Metal-ion complexes". Chemical Society, Lon-
don 1964.
- III.1 FEITKNECHT W.; Fortsch. Chem. Forsch. 2, 670
(1953).
- III.2 ITO, T.; Nature 164, 755 (1950).
- III.3 BUTLER, J.M., "Ionic Equilibrium". Addison-Wes-
ley Publishing. Massachussetes, 1964.
- III.4 LATIMER, W.M. "Oxidation potentials". 2ª ed.
(1961).
- III.5 GREENWOOD N.N., "Cristales iónicos, defectos re-
ticulares y no estequiometría". Editorial Alham
bra S.A. Madrid 1968.
- IV. 1 CRUZ CUMPLIDO, M.I., CANO RUIZ, J., GUTIERREZ
RIOS, E., An. Físc. Quím. 50B, 839(1964).
- IV. 2 GARCIA MARTINEZ, O., CANO RUIZ, J. GUTIERREZ
RIOS, E., An, Fís. Quím. 62 B, 51 (1966)

- IV.3 FRIAS FERREIRA, M., GLIBERT, J., Bull. Soc.Chim. Belg. 82, 63 y 165 (1973).
- IV.4 MANNDORRETONNIL, M. y GLIBERT, J. Bull. Soc. Chim. Belg. 82, 383 (1973).
- IV.5 TORRES GOMEZ, M.P., GARCIA MARTINEZ, O. (en prensa).
- IV.6 ZURANO HERNANDEZ, M.G., RAMIREZ GARCIA, A., GARCIA MARTINEZ, O., GUERRERO LAVERAT, An. Quím. 73, 824 (1977).
- V.1 PASCAL, P., "Nouveau Traité de Chimie Minérale". Masson & Co ed. Paris 1961. Vol. XIII.
- V.2 "Handbook of Chemistry and Physics". 55th edition. 1974.
- V.3 DUVAL, C. "Inorganic Thermogravimetric Analysis". Elsevier Publishing Company. 2^a edición. 1963.
- V.4 NICKLESS, G. "Inorganic Sulphur Chemistry". Elsevier Publishing Company, 1968.
- V.5 NATTA, G., PASSERINI, L. Gazz. Chim. Ital. 59, 620 (1929).
- V.6 PASSERINI, L. Gazz. Chim. Ital. 62, 85 (1932).
- V.7 PASSERINI, L. Gazz. Chim. Ital., 59, 144, (1929).
- V.8 KUBASCHEWSKI and HOPKINS. "Oxidation of metals and alloys". Butterworths scientific Publications 1953.

V.9 "Oxidation of metals and alloys". Library of Congress Catalog Card Number 72-182305. American Society for metals. Metals Park Ohio. October 17 and 18, 1970.

V.10 GOLDSCHMIDT. "Interstitial Alloys". Butterworth & Co. (Publishers) Ltd 1967.

V.11 RASINES LINARES, Isidoro. Tesis doctoral. Marzo 1970.